

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067666 A1

(51) 国際特許分類: C09J 7/02, H01L 21/02

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国
研究センター内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000757

(22) 国際出願日: 2004年1月28日 (28.01.2004)

(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒1000011 東
京都千代田区内幸町二丁目1番1号 株式会社帝人知
的財産センター内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-023367 2003年1月31日 (31.01.2003) JP
特願2003-271782 2003年7月8日 (08.07.2003) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株
式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府
大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AT, BE, BG, CH,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉富 孝 (YOSHIT-
OMI, Takashi) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出
町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yam-
aguchi (JP). 小島 一範 (KOJIMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒
7028021 岡山県岡山市福田2-1-2 Okayama (JP).
中村 勲 (NAKAMURA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒7400014
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研
究センター内 Yamaguchi (JP). 石渡 聖明 (ISHIWATA,
Toyaki) [JP/JP]; 〒7400014 山口県岩国市日の出
町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内 Yam-
aguchi (JP). 佐藤 透 (SAWAKI, Toru) [JP/JP]; 〒7400014添付公開書類:
一 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/067666 A1

(54) Title: ADHESIVE SHEET AND LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: 接着シートおよび積層体

(57) Abstract: An adhesive sheet which comprises a base (A) comprising a wholly aromatic polyimide film having a glass transition temperature of 200°C or higher and a thermal-adhesion layer (C) comprising a wholly aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200 to 500°C and which has a specific peel strength or shearing peel strength; a layered product including the adhesive sheet; and a process for producing the layered product. Also provided is a method for obtaining a layered product including a desired treated layer, which comprises subjecting a layered product including the adhesive sheet to a treatment and then removing the sheet.

(57) 要約: ガラス転移点が200°C以上の全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) とガラス転移点が200°C~500°Cの特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) とからなる特定のピール強度あるいはせん断剥離強度を有する接着シート、それを含む積層体、およびその製造方法を提供する。また該接着シートを含む積層体に処理を施した後剥離させることにより、目的の被処理層を含む積層体を得る方法を提供する。

明 細 書

接着シートおよび積層体

5 技術分野

本発明は接着シート、積層体、およびその製造方法に関するものである。

従来の技術

- シリコン、ガリウムヒ素などの半導体装置の製造工程は、大径の半導体ウェハ状態で素子形成等を行う前工程と、ウェハを素子小片（チップ）ごとに分離し、最終製品に仕上げる後工程とに分けられる。

- 前工程では、半導体チップの小型・薄型化方法として、例えば大径の半導体ウェハ状態で素子形成等を行った後に、半導体ウェハを削るなどのバックグラインディング処理を施して、半導体ウェハ自体を薄くすることでチップ全体の薄型化を図っている。この様に半導体ウェハを削る際には、半導体ウェハの削る面と反対側を、接着シートを介して支持体に接着固定する必要がある。更に、このような薄型化工程の後に、半導体ウェハを支持体に接着固定したまま各種製造工程中の処理を施す必要があり、これらの処理に供する為に、例えば400℃以上といった耐熱性を有する接着シートが望まれていた。

- また後工程では、まず、半導体ウェハはチップごとに切断分離（ダイシング）され、この後リードフレーム上へのチップのダイボンディング工程が続く。

- この間、半導体ウェハはあらかじめ接着シートに貼着された状態でダイシング、洗浄、乾燥が行なわれ、その後接着シートの引き延ばし（エキスパンディング）、接着シートからのチップの引き剥がし（ピックアップ）の各工程が加えられる。
- 半導体ウェハのダイシング工程からピックアップ工程に至るプロセスで用いられる接着シートに対しては、ダイシング工程から乾燥工程まではチップに対して充分な接着力を維持することが求められ、ピックアップ時にはチップに接着剤が付着しない程度に良好な剥離性を有することが望まれている。

これら後工程の要求を満たすために、半導体ウエハ貼着用接着シートが種々提案されている。

- 例えば、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エポキシ樹脂、光重合性低分子化合物、熱活性型潜在性エポキシ樹脂硬化剤、及び光重合開始剤からなる組成物を用いて形成される粘接着層と、基材とからなる粘接着テープ（特開平2-32181号公報参照）、剥離層が実質的に存在しない表面を有する重合体支持フィルムと導電性接着剤とからなるダイシング用フィルム（特公平3-34853号公報参照）、支持基材上に設けられた過熱発泡粘着層の上に、ダイ接着用の接着剤層が設けられており、過熱により該接着剤層と加熱発泡粘着層とが剥離可能となる方法（特開平3-268345号公報参照）が提案されている。

- また、近年、電子機器の小型・薄型化による高密度実装の要求が、急激に高まっている。この為、半導体パッケージは、従来のピン挿入型に変わり、高密度実装に適した表面実装型が主流となりつつある。これらの薄型半導体パッケージは表面実装によるプリント基板への直接はんだ付けをする為に、赤外線リフローやペーパーフェーズリフロー、はんだディップなどによる加熱して実装される。パッケージ内に吸湿水分が存在すると、実装の際の急激な加熱による水分気化によるクラック発生を起こすといった課題がある。このような課題の解決方法として、吸湿率が1.5vol%かつ250℃での弾性率が10MPa以下である接着シートが提案されている（特開2002-256237号公報）。

- しかしながら、従来の接着シートでは以下に示すような問題があった。

半導体ウエハを薄膜化すると従来の接着シートでは支持体としての強度が足りずに、薄膜化のための半導体ウエハの研削や搬送など製造工程の途中で半導体ウエハが割れることがあり製品の歩留まりの点で問題があった。

- そこで、接着シートに無機物からなるバックング材を積層したものを半導体ウエハに接着して強度を補強することが考えられる。この場合接着シートは半導体ウエハ製造中で実施される研削工程での保持や搬送工程では十分な接着性を示す必要があるが、半導体ウエハのダイシング工程前には接着シートを半導体ウエハ側に残すことなく剥離できることが求められる。さらには支持体の再利用という

観点からは最終的に支持体からの剥離が容易であることが望ましい。

また製造工程中では400℃以上の温度に曝されるため400℃以上の耐熱性や、はんだ付けにも耐えることさらには高温中で水分を放出したり、分解して低分子物質を放出しないことなど様々な要求に応えなければならない。

5

発明の開示

本発明の目的は半導体装置製造工程で用いられるような耐熱性および被接着体との適度な接着性と、目的に供した後の剥離性を有する接着シートおよび積層体を提供することにある。本発明の他の目的は、該接着シートを含む積層体に処理
10 を施した後剥離させることにより、目的的被処理層を含む積層体を得る方法を提供することである。

すなわち本発明は全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) とガラス転移点
20 が200℃～500℃の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) とからなる接着シートであって、シリコンウエハからなる被接着体、熱接着層 (C) および基材 (A) をこの順で積層したとき、少なくとも下記条件 (a)) または (b))

- (a) 300℃かつ5.0～6.0MPaで15分間熱圧着した後の熱接着層 (C) とシリコンウエハとの界面におけるピール強度が0.1N/m～300N/mである
20 (b) 300℃かつ5.0～6.0MPaで2分間熱圧着した後の熱接着層 (C) とシリコンウエハとの界面におけるせん断剥離接着強度が1N/cm²～1000N/cm²である

のいずれかを満たすことを特徴とする接着シートである。また本発明は該接着シートが無機材料に接着された積層体 (I) である。また本発明は積層体 (I) に
25 有機物保護層 (E) および被処理物層 (D) を積層した積層体 (II) 、およびそれらの製造方法である。

また本発明はガラス転移点が200℃以上である全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) と無機材料 (B) とからなる積層体であって、基材 (A)

とシリコンウェハからなる被接着体とを積層したとき基材 (A) は

(a') 370℃かつ5.0~6.0MPaで15分間熱圧着した後の基材

(A) とシリコンウェハとの界面におけるピール強度が0.1N/m~100N/mであることを特徴とする積層体 (I') である。

- 5 また本発明は積層体 (I') に有機物保護層 (E) および被処理物層 (D) を積層した積層体 (II')、およびそれらの製造方法である。

また本発明は上記積層体を得た後、D層の露出面に薄葉化処理を行ってD'層とし、D'層、E層、A層、C層およびB層とからなる積層体 (III) を得た後、E層とA層との界面を剥離させ、D'層とE層とからなる積層体 (IV) を

- 10 得ることを特徴とする積層体の製造方法である。

発明の好ましい実施態様

(接着シート)

本発明における接着シートとして全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材

- 15 (A) のみの場合と、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) およびガラス転移点が200℃~500℃の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) からなる接着シートの2種が挙げられる。

本発明における接着シートはヤング率が1.0GPa~30GPaの範囲であることが好ましい。ヤング率が1.0GPa未満の場合、ハンドリング性が悪く

- 20 なり、30GPaより高い場合、熱膨張差により熱圧着後の冷却時に発生する残留応力を接着シート自体により緩和することが困難となり、接着力が著しく低下する場合がある。好ましくは2.0GPa~25GPaの範囲である。さらに好ましくは3.0GPa~20GPa、さらには10.0GPa~20GPaの範囲である。ここでいうヤング率とは、50mm×10mmのサンプルを用い、
25 引っ張り速度5mm/分にて測定し、得られたデータの伸度-強度曲線の初期勾配から伸度100%としたときの強度を換算して算出した値である。

接着シートは線熱膨張係数が-10ppm/℃~+45ppm/℃の範囲であることが好ましい。本発明の好ましい態様において、被接着体として用いられる

- 無機材料の線熱膨張係数は $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。このことから、接着シートの線熱膨張係数が無機材料からなる被接着体の線熱膨張係数と適度に近い値であることが好ましい。接着シートの線熱膨張係数が $-10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より小さい値の場合、又は、 $+35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より高い場合、熱圧着後、例えば室温などに冷ました後の接着力が不十分となることがある。好ましくは $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。したがって接着シートと無機材料からなる被接着体との線熱膨張係数差の絶対値が $0.01 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。かかる接着体と被接着体との線熱膨張係数差の絶対値が $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より大きい値の場合、温度差によって残留応力が発生して接着強度が下がる。 $0.01 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より小さい値の場合、接着させた後の剥離性が低下し、半導体装置製造工程通過後に製品である半導体装置を支持体から剥がすことが困難となる場合が多い。このような現象は、特に薄型半導体装置の場合に顕著にみられる。半導体が薄いため、半導体チップ自体の強度が低くなり、引き剥がす際に半導体チップの破壊が起こりやすくなる場合が多い。
- さらに好ましくは接着シートと無機材料からなる被接着体との線熱膨張係数差の絶対値が $1 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲である。ここでいう線熱膨張係数とは昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、 $50^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温、冷却させ、 100°C から 200°C での試料長の変化量から算出した値である。

- 接着シートの形状は、テープ状、ラベル状などあらゆる形状をとることができ
- る。この接着シートの厚さは $1 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、無機材料からなる被接着体との接着精度がとれず、圧着装置の接触面の平面性・平滑性の精度が要求され、平面性・平滑性の精度が不十分となり、接着斑が発生する場合が多くなる。また $2000 \mu\text{m}$ 以上の場合、無機材料からなる被接着体と接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。

(基材 (A) と熱接着層 (C) とからなる接着シート)

基材 (A) と熱接着層 (C) とからなる接着シートについて説明する。

本発明は全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) とガラス転移点が $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) とからなる接着シートであって、シリコンウェハからなる被接着体、熱接着層 (C) および基材 (A) をこの順で積層したとき、少なくとも下記条件 (a) または

5 (b)

(a) 300°C かつ $5.0 \sim 6.0 \text{ MPa}$ で 15 分間熱圧着した後の熱接着層 (C) とシリコンウェハとの界面におけるピール強度が $0.1 \text{ N/m} \sim 300 \text{ N/m}$ である

(b) 300°C かつ $5.0 \sim 6.0 \text{ MPa}$ で 2 分間熱圧着した後の熱接着層 (C) 10) とシリコンウェハとの界面におけるせん断剥離接着強度が $1 \text{ N/cm}^2 \sim 100 \text{ N/cm}^2$ である

のいずれかを満たすことを特徴とする接着シートである。

ピール強度が 0.1 N/m 未満の場合、半導体装置の製造工程を通過するに十分な接着力が得られず、工程途中での基板からの半導体チップの脱落が起きた

15 りすることがある。

しかしながら被接着体との接着性がピール強度にして 300 N/m より大きい値となるようにすると、シリコンウェハを回収再利用する際に接着シートが剥がれ難くなり好ましくない。以上のことから、本発明の接着シートのピール強度は 1.0 N/m 以上でかつ 300 N/m 以下であることが好ましく、 5 N/m 以上

20 でかつ 200 N/m 以下であることがさらに好ましい。

ここでいうピール強度とは、シリコンウェハからなる被接着体と 300°C かつ $5.0 \sim 6.0 \text{ MPa}$ で 15 分間熱圧着させた 1 cm 幅のシート形状の接着体を、 25°C にて引っ張り速度約 300 mm/分 にて、測定した際の最初の 2.5 mm を除いた少なくとも 100 mm の長さの剥離長さにわたって、カーツカム移動距離

25 曲線から平均剥離力 (N) を求め、 1 m 幅当たりの値として算出したものである

(N/m)。このときのシリコンウェハの表面粗度は、通常半導体製造に用いられるシリコンウェハの表面平滑性を有していればよい。例えば、実際のレーザー顕微鏡による測定からシリコンウェハの表面粗度 (R_t) は $0.02 \mu\text{m}$ 程度で

ある。

せん断剥離接着強度が 1 N/cm^2 未満の場合、半導体装置の製造工程を通過するに十分な接着力が得られず、工程途中での基板からの半導体チップの脱落が起きたりすることがある。

- 5 しかしながら被接着体との接着性がせん断剥離強度にして 1000 N/cm^2 より大きい値となるようにすると、シリコンウェハを回収再利用する際に接着シートが剥がれ難くなり好ましくない。以上のことから、本発明の接着シートのせん断剥離強度は 1 N/cm^2 以上でかつ 1000 N/cm^2 以下であることが好ましく、 5 N/cm^2 以上でかつ 500 N/cm^2 以下であることがさらに好ましい。
- 10 しい。

- ここでいうせん断剥離接着強度とは、シリコンウェハからなる被接着体と 300°C かつ $5.0 \sim 6.0\text{ MPa}$ で2分間熱圧着させた $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ のシート形状の接着体からなる積層体の露出面に接着剤を塗布し、 $2.5\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の2枚のステンレス板で両側から挟み接着した後、JISK 6815 51に準拠する方法を用い、 25°C 、引張り速度 10 mm/分 の条件で引っ張ることにより、はく離応力の最大値 (N) を求め、 1 cm^2 あたりのせん断剥離接着強度を算出したものである (N/cm^2)。

- 全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を設けることで全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) と無機材料からなる被接着体 (B) との接着を強固にすることができ、また基材に対して片方のみに熱接着層を用いるなどの多様の構成が可能であり各層間の接着力を変化させることができる。
- 20 20

- 全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を設けた接着シートとすることにより、各層を熱圧着して積層体を得る際に短時間の処理でも十分な接着力を得ることができるため、熱圧着の保圧時間を、 $0.1\text{ 秒} \sim 1\text{ 時間}$ という短時間とすることができる。また $180 \sim 500^\circ\text{C}$ であっても十分な接着力を得ることができるため、熱圧着の温度条件を全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) のみを接着シートに用いる場合に比べて減少させることができる。
- 25 25

また熱接着層 (C) を設けることで過度の熱圧着処理を施す必要がないため、

熱圧着により積層体を得て各種処理を行った後所望の部分を剥離させる場合に、剥離処理を速やかに行え、生産性が向上するという利点も有する。

(基材)

- 5 本発明を構成する基材 (A)は、全芳香族ポリイミドのフィルムから成る。

本発明に用いられる全芳香族ポリイミドとは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。

- 芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジントテトラカルボン酸、
- 10 2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-
- 15 p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、
- 20 2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-フェナンスレンテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸、1, 2, 9, 10-フェナンスレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 7-ジクロロ
- 25 ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビ

- ス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) スルホン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 6-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ビリジン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン等が挙げられる。上記の芳香族テトラカルボン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。

この中でも、好ましい芳香族テトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸単独からなるかあるいはピロメリット酸および上記の如きそれと異なる芳香族テトラカルボン酸との組合せからなるものが例示される。より具体的には、全テトラカルボン酸成分に基づき、ピロメリット酸二無水物が50～100モル%であることが好ましい。ピロメリット酸二無水物50モル%以上とすることで、詳細は後述するが、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性を良好なものとすることができる。好ましくはピロメリット酸二無水物が70～100モル%であり、更に好ましくは90～100モル%であり、ピロメリット酸二無水物単独で用いることが特に好ましい。

- 芳香族ジアミン成分としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ (m-キシレン)、2, 5-ジアミノビリジン、2, 6-ジアミノビリジン、3, 5-ジアミノビリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4,

- 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、
- 5 4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4' -ジアミノ-3, 3', 5, 5' -テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ-3, 3', 5, 5' -テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ-3, 3', 5, 5' -テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、1, 4-ビス (3-アミノフェニルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェニルチオエーテル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニルチオエーテル) ベンゼン、4, 4' -ビス (3-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、ビス (4-アミノフェニル) アミン
- 15 ビス (4-アミノフェニル) -N-メチルアミンビス (4-アミノフェニル) -N-フェニルアミンビス (4-アミノフェニル) ホスフィンオキシド、1, 1-ビス (3-アミノフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) エタン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-
- 20 (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-クロロ-4-

- ー (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジプロモ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレン
- 20 ジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが例示される。更に好ましい芳香族ジアミン成分としては、全ジアミン成分に基づき、p-フェニレンジアミンが30~100モル%であることが好ましい。p-フェニレンジアミン40モル%以上とすることで、詳細は後述
- 25 するが、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性の良好な接着シートが得られる。この場合、p-フェニレンジアミン以外の他の芳香族ジアミン成分としては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベ

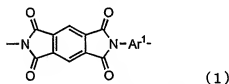
ンゼンが好ましい。これらの中でも、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。

また、全芳香族ポリイミドはイミド基濃度が5.0当量/kg～6.9当量/kgであることが好ましい。イミド基濃度とは、下記式(4)に基づき算出される値である。

$$\text{イミド基濃度 (当量/kg)} = 2 \times 1000 / [\text{構成単位当たりの分子量}] \quad (4)$$

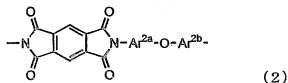
該イミド基濃度が5.0当量/kg未満の場合、全芳香族ポリイミドにおける極性基の濃度が低くなる為に被接着体との接着力が弱くなることがあり好ましくない。イミド基濃度の上限は、化学構造的にみても、実質的に6.9当量/kg程度である。更に好ましくは5.5当量/kg～6.9当量/kgである。

従って、実質的に好ましい全芳香族ポリイミドとしては下記式(1)



Ar¹は非反応性の置換基を含んでもよい1, 4-フェニレン基である。

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミド、または上記式(1)で表わされる構成単位30～70モル%および下記式(2)で表わされる構成単位70～30モル%からなる共重合全芳香族ポリイミドが挙げられる。



Ar²ᵃおよびAr²ᵇはそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。

接着シートとして全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)のみを用いる場合はとくに後者の共重合全芳香族ポリイミドが好ましく挙げられる。

上記式(1)中のAr¹は非反応性の置換基を含んでいてもよい1, 4-フェニレン基である。ここにおける非反応性の置換基とは、例えば、メチル基、エチ

- ル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などのアルコキシル基、ニトロ基等が例示される。従って、 Ar^1 は例えば2-クロロ-1, 4-フェニレン基、2-プロモ-1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2-エチル-1, 4-フェニレン基、2-シクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2-フェニル-1, 4-フェニレン基、2-ニトロ-1, 4-フェニレン基、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジプロモ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジプロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-プロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラプロモ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラエチル-1, 4-フェニレン基、などが挙げられる。この中でも、1, 4-フェニレン基が特に好ましい。上記式(2)中の Ar^{2a} および Ar^{2b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。ここにおける非反応性の置換基とは、上記式(1)中の Ar^1 において説明されている非反応性の置換基と同じものを例示できる。従って、 Ar^{2a} および Ar^{2b} はそれぞれ、1, 4-フェニレン基、2-クロロ-1, 4-フェニレン基、2-プロモ-1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2-エチル-1, 4-フェニレン基、2-シクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2-フェニル-1, 4-フェニレン基、2-

- ーニトロ-1, 4-フェニレン基、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジプロモ-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジプロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-プロモ-1, 4-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5-トリメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラプロモ-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレン基、2, 3, 5, 6-テトラエチル-1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、5-クロロ-1, 3-フェニレン基、5-プロモ-1, 3-フェニレン基、5-メチル-1, 3-フェニレン基、5-エチル-1, 3-フェニレン基、5-シクロヘキシル-1, 3-フェニレン基、5-フェニル-1, 3-フェニレン基、5-ニトロ-1, 3-フェニレン基、5-メトキシ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジクロロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジプロモ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジプロモ-1, 3-フェニレン基、2, クロロ-5-プロモ-1, 3-フェニレン基、2, クロロ-5-フルオロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジシクロヘキシル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジフェニル-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジニトロ-1, 3-フェニレン基、2, 5-ジメトキシ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリフルオロ-1, 3-フェニレン基、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレン基、1, 6-ピフェニレン基、2, 6-ナフチレン基などが挙げられる。この中でも1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基が好ましい例として挙

げられる。

本発明における全芳香族ポリイミドのガラス転移点は 200°C 以上である。ガラス転移点が 200°C 未満の場合、好ましい態様である半導体装置の製造工程において耐熱性が不十分となり好ましくない。上限は特に限定するものでなく、 500°C 以上でもガラス転移点が観察できないポリイミドも含まれる。ガラス転移点は測定より得られた動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失弾性率 E'' を用い算出される動的損失正接 $\tan \delta$ の値から算出した。

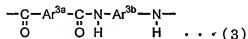
- また、該全芳香族ポリイミドフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。例えば、芳香族
- 10 テトラカルボン酸成分の原料としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族テトラカルボン酸成分の一部又は全部がジカルボン酸ハロゲン化合物ジカルボン酸アルキルエステル誘導体であっても構わない。芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。芳香族ジアミン成分の原料としては、芳香族ジアミンの他、芳香族ジアミンのアミド酸形成性誘導体でもよい。例えば芳香族ジアミン成分のアミノ基の一部又は全てがトリアルキルシリル化されていてもよく、酢酸の如く脂肪酸によりアミド化されていても良い。この中でも、実質的に芳香族ジアミンを用いることが好ましい。
- 15

- これらの原料を例えば、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノンの如く有機極性溶媒中にて、例えば $-30^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で重合反応せしめて、前駆体であるポリアミック酸又はポリアミック酸誘導体の有機極性溶媒溶液を得、該溶液を支持体などにキャストし、次いで例えば $80 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度で乾燥し、更に、最高温度が $250 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の熱処理を施しイミド化反応せしめ、全芳香族ポリイミドフィルムを得たり、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドや、無水酢酸のような脂肪酸無水物とピリジンの如く有機窒素化合物との組合せを用いて化学的に脱水環化反応せしめて、膨潤ゲルフィルムを得て、該ゲルフィルムを任意に延伸した後、定長乾燥・熱処理を施し、全芳香族ポリイミドフィルムを得る方法などが例示される（特開 $2002-179810$ 号公報）。特に化学脱水反応により得られるゲルフィルムを延
- 20
- 25

伸して製造する方法は、その延伸条件により任意に熱膨張係数を制御することが可能であり、このような用途において、特に好ましい製造方法といえる。

(全芳香族ポリアミドからなる熱接着層)

- 5 本発明の熱接着層 (C) に用いられる全芳香族ポリアミドとしては、下記式 (3)



Ar^{3a} 及び Ar^{3b} はそれぞれ、独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族基である。

- 10 で表される構成単位からなり、上記式(3)中の Ar^{a} を含む芳香族ジカルボン酸成分と上記式(3)中の Ar^{b} を含む芳香族ジアミン成分とからなる全芳香族ポリ
アミドであることが好ましい。上記式(3)中の Ar^{a} 及び Ar^{b} はそれぞれ独立
に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数6〜20の芳香族基である。また、
上記式(3)中の Ar^{a} 及び Ar^{b} が含んでいてもよい非反応性の置換基とは、例
15 えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、
フェニル基、ナフテル基などの芳香族基、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基など
のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が例示され
る。

A r³は芳香族ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、1,

- 20 4-ジカルボキシナフタレン、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 8-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレン、2, 7-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシアントラセン、2, 7-ジカルボキシアントラセン、1, 8-ジカルボキシアントラセン、2, 4-ジカルボキシトルエン、2, 5-ジカルボキシ (m-キシレン)、3, 3'-ジカルボキシビフェニル、
25 2, 2'-ジカルボキシベンゾフェノン、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカル

- ルボキシジフェニルメタン、4, 4' -ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4' -ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4' -ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 4' -ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4' -ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4' -ジカルボキシジフェニルチオエーテル、4, 4' -ジカルボキシ3, 3', 5, 5' -テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4' -ジカルボキシ3, 3', 5, 5' -テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4' -ジカルボキシ3, 3', 5, 5' -テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-カルボキシフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-カルボキシフェノキシ) ベンゼン、2, 6-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ピリジン、1, 4-ビス (3-カルボキシフェニルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (4-カルボキシフェニルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (3-カルボキシフェニルチオエーテル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-カルボキシフェニルチオエーテル) ベンゼン、4, 4' -ビス (3-カルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4' -ビス (4-カルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン、ビス (4-カルボキシフェニル) アミンビス (4-カルボキシフェニル) -N-メチルアミンビス (4-カルボキシフェニル) -N-フェニルアミンビス (4-カルボキシフェニル) ホスフィンオキシド、1, 1-ビス (3-カルボキシフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-カルボキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (3-カルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-カルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-カルボキシ3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4' -ビス (4-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-メチル-4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-クロロ-4-

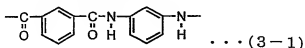
- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジプロモ-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-カルボキシフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香族置換体が挙げられる。
- 20 上記の芳香族ジカルボン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。また好ましい芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸が例示される。

- Ar^{3b}は芳香族ジアミン成分として、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、

- 3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジ
 アミノビフェニル、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ
 ベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ
 ジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジ
 5 ミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジ
 アミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジ
 アミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,
 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィ
 ド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3,
 10 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3,
 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3,
 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス (3-アミノフ
 エノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-
 ービス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキ
 15 シ) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、1, 4-ビス
 (3-アミノフェニルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニ
 ルスルホン) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェニルチオエーテル) ベ
 ンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニルチオエーテル) ベンゼン、4, 4'-
 ービス (3-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ービス (4-ア
 20 ミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、ビス (4-アミノフェニル) アミンビス
 (4-アミノフェニル) -N-メチルアミンビス (4-アミノフェニル) -N-
 フェニルアミンビス (4-アミノフェニル) ホスフィンオキシド、1, 1-ビス
 (3-アミノフェニル) エタン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) エタン、
 2, 2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェ
 25 ニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) プロ
 パン、4, 4'-ービス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(3-
 アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ)
 フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、

- ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジプロモ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。

- また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンが例示される。更に好ましい芳香族ジアミン成分としては、m-フェニレンジアミンであることが好ましい。すなわち上記式(3)が下記式(3-1)



で表わされる構成単位単独からなる全芳香族ポリアミドであることが好ましい。

また、本発明における全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) の製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。

例えば、全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を製造する場合、重合後の

- 5 ポリマー溶液をそのまま用いてもよいし、一旦、ポリマーを単離後、溶剤に再溶解したものをを用いてもよい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒が好ましいが、濃硫酸、濃硝酸、ポリリン酸等の強酸性溶媒を用いても構わない。
- 10 前記芳香族ポリアミド溶液には、所望により、溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加することができる。溶液中のポリマー濃度は1~60重量%程度さらには3~40重量%であることが好ましい。

上記のようにして調製されたポリマー溶液を全芳香族ポリアミドフィルムからなる基材 (A) または無機材料からなる被接着体 (B) にキャスト (流延とも言

- 15 う) し、乾燥により溶媒を飛散させる。

キャストの方法としては、ダイ押し出しによる方法、アプリケーションを用いた方法、コーターを用いた方法などが挙げられる。なお、キャストする際のポリマー溶液の温度については特に制限がなく、ポリマー溶液の粘度が30~20,000 Poiseの間となるようになるように選択するのが好ましい。より好まし

- 20 くは、50~2,000 Poise が例示される。

溶媒を飛散させる乾燥方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱による乾燥が挙げられるが熱風による加熱乾燥が好ましい。この時の乾燥温度は、30℃~400℃であり、より好ましくは40℃~350℃であり、さらに好ましくは70℃~300℃である。

- 25 また、本発明における全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) の厚さは0.1 μm~1000 μmの範囲であることが好ましい。0.1 μm未満の場合、無機材料からなる被接着体 (B) との接着精度がとれず、圧着装置の接触面の平面性・平滑性の精度が要求され、平面性・平滑性の制御が不十分となり、接着斑が

発生する場合が多くなる。また $2000\mu\text{m}$ より大きい場合、無機材料からなる被接着体(B)と接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。

- また、本発明における全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(C)の表面粗さは特に限定されるものではないが、表面粗度(Rt)が $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合、溶剤に含浸させ剥離させる際に溶剤が浸透せず剥離が困難になる場合があり、 $100\mu\text{m}$ より大きい場合、無機材料からなる被接着体(B)との接着精度がとれず、接着斑が発生する場合が多くなる。

10

(接着シート層と無機材料とからなる積層体I')

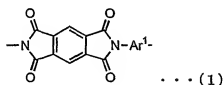
- 接着シートが全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)のみからなる場合、本発明の積層体は、ガラス転移点が 200°C 以上である全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)と無機材料(B)とからなる積層体であって、
- 15 基材(A)とシリコンウェハからなる被接着体とを積層したとき基材(A)は
- (a') 370°C かつ $5.0\sim 6.0\text{MPa}$ で15分間熱圧着した後の基材(A)とシリコンウェハとの界面におけるピール強度が $0.1\text{N}/\text{m}\sim 100\text{N}/\text{m}$ である

ことを特徴とする積層体(I')である。

- 20 ピール強度が $0.1\text{N}/\text{m}$ 未満の場合、半導体装置の製造工程を通過するに十分な接着力が得られず、工程途中での基板からの半導体チップの脱落が起きたりすることがある。

- ここでいうピール強度とは、シリコンウェハからなる被接着体と 370°C かつ $5.0\sim 6.0\text{MPa}$ で15分間熱圧着させた 1cm 幅のシート形状の接着体を、
- 25 25°C にて引っ張り速度約 $300\text{mm}/\text{分}$ にて、測定した際の最初の 25mm を除いた少なくとも 100mm の長さの剥離長さにわたって、力-つかみ移動距離曲線から平均剥離力(N)を求め、 1m 幅当たりの値として算出したものである(N/m)。

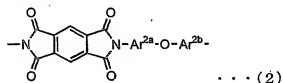
このとき該基材 (A) が下記式 (1)



Ar¹は非反応性の置換基を含んでもよい1, 4-フェニレン基である。

で表される構成単位を含む全芳香族ポリイミドであることが好ましい。

- 5 なかでも該基材 (A) が上記式 (1) で表わされる構成単位30～70モル%および下記式 (2)



[Ar^{2a}およびAr^{2b}はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

- 10 で表わされる構成単位70～30モル%とからなる全芳香族ポリイミドからなることが好ましい。

さらには該基材 (A) が下記式 (4) に基づき算出されるイミド基濃度 (当量 / kg)

イミド基濃度 (当量 / kg) = 2 × 1000 / [構成単位当たりの分子量]

- 15 (4)

が5.5当量 / kg～6.9当量 / kgである全芳香族ポリイミドからなることが好ましい。

全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) と、無機材料 (B) とを、180℃～600℃の温度かつ0.001MPa～1000MPaの圧力で0.

- 20 1秒～48時間の間、熱圧着することにより積層体 (1') を得ることができる。

温度や圧力、時間などの接着条件は用いられる接着シートと被接着体の材質または組合せにより任意にコントロールできる。熱圧着の温度としては、180℃～600℃の範囲であり、好ましくは180℃～550℃の範囲、さらに好ましくは、180℃～500℃の範囲である。また熱圧着の圧力は、接着シート

と被接着体同士が全体的に受ける平均圧力としては $0.001\text{MPa} \sim 1000\text{MPa}$ の範囲であり、好ましくは $0.01\text{MPa} \sim 100\text{MPa}$ の範囲である。圧力としては 0.001MPa 未満の場合、十分に接着することができず、また 100MPa より高い圧力の場合、被接着体が破損する場合がある。

- 5 また熱圧着の保圧時間は、 $0.1\text{秒} \sim 48\text{時間}$ の範囲であり、 0.1秒 未満の場合、接着力不足となり、接着力の安定した積層体が得られにくくなる。 48時間 より長い場合、生産性が低くなる。より好ましくは、熱圧着の保圧時間は、 $1\text{秒} \sim 24\text{時間}$ の範囲がより好ましい。

- また、熱圧着の際には温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、
- 10 室温で一定時間加圧したまま放冷してもよく、また温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、圧力を解除した状態で一定時間保温したままにしてもよい。

(接着シート層と無機材料とからなる積層体I)

- 15 また接着シートが全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)およびガラス転移点が $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(C)とからなる場合、本発明の積層体は接着シートの熱接着層(C)の上にさらに無機材料(B)を積層してなる、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)、熱接着層(C)、および無機材料(B)をこの順に積層してなる積層
- 20 体(I)である。

全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)を、ガラス転移点が $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(C)を介して、無機材料(B)と、 $180^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度かつ $0.001\text{MPa} \sim 1000\text{MPa}$ の圧力で $0.1\text{秒} \sim 1\text{時間}$ の間、熱圧着することにより上記積層体(I)

- 25 を得ることができる。

温度や圧力、時間などの接着条件は用いられる接着シートと被接着体の材質または組合せにより任意にコントロールできる。熱圧着の温度としては $180^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $180^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好まし

くは、 $180^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また熱圧着の圧力は、接着シートと被接着体同士が全体的に受ける平均圧力としては $0.001\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ の範囲であり、好ましくは $0.01\text{MPa}\sim 100\text{MPa}$ の範囲である。圧力としては 0.001MPa 未満の場合、十分に接着することができず、また 10

- 5 0MPa より高い圧力の場合、被接着体が破損する場合がある。

また熱圧着の保圧時間は、熱接着層を設けたことにより短時間で熱接着が可能であって $0.1\text{秒}\sim 1\text{時間}$ の範囲となる。 0.1秒 未満の場合、接着力不足となり、接着力の安定した積層体が得られにくくなる。より好ましくは、熱圧着の保圧時間は、 $1\text{秒}\sim 30\text{分}$ の範囲がより好ましい。

- 10 また、熱圧着の際には温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、室温で一定時間加圧したまま放冷してもよく、また温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、圧力を解除した状態で一定時間保温したままにしてもよい。

15 (無機材料)

本発明における無機材料 (B) とはその $60\text{vol.}\%$ 以上が無機化合物からなるものをいう。無機化合物としては、例えば、アルミニウム、鉄、シリコン、ゲルマニウム、カーボンなどの金属、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素などの窒化化合物、酸化ジルコニウム、
20 酸化アルミニウム、三菱ガス化学製のセラジンの[®]などのセラミック、またガラスが挙げられるが、好ましくはシリコン、ゲルマニウムなどの半導体金属であり、シリコンウェハがより好ましく挙げられる。これらの無機材料及び無機材料からなる被接着体の形態としてはクロス、メッシュ、無機焼結体、多孔質、板状、シート状、フィルム状などが挙げられ、好ましくは多孔質、板状、シート状である。
25 従って、例えば、いわゆるプリプレグより製造されるカーボン/エポキシ複合体からなる板や、焼結による多孔質セラミックスなどのエポキシなどとの複合体なども無機材料からなる被接着体に含まれる。

この被接着体の無機材料の厚さは特に限定されるものではないが、 $1\mu\text{m}\sim 2$

- 000 μm の範囲であることが好ましい場合が多い。1 μm 未満の場合、接着シートとの接着の際に、圧着装置の精度が要求され、接着面を斑なく均質に接着することが困難となる場合がある。また、圧着するに十分な機械的強度が得られずに、圧着時に破壊したりする場合がある。また2000 μm 以上の場合、接着シートと接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。

(さらに被処理物層 (D)、有機物保護層 (E) を含む積層体II、II')

- また本発明は被処理物層 (D)、有機物保護層 (E)、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A)、熱接着層 (C)、および無機材料 (B) をこの順に積層してなる積層体 (II) である。

また本発明は被処理物層 (D)、有機物保護層 (E)、ガラス転移点が200°C以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルムなる基材 (A)、および無機材料 (B) をこの順に積層してなる積層体 (II') である。

- 被処理物層 (D) は下記の有機物保護層 (E) と何らかの方法で接着可能なものであればとくに限定はないが、不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板が本発明の好ましい適用として挙げられる。このとき無機材料 (B) は保持基板であることが好ましい。

- 有機物保護層 (E) は被処理物層 (D) を保護する目的で用いられる。被処理物層 (D) が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板の場合には好ましくはポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリオルガノヒドリドシラン、ポリシロキサン、ポリシロキサン変性ポリイミド、ポリフェニレン、ポリベンジル、ポリアリールエーテルなどが用いられ、より好ましくはポリシロキサン変性ポリイミドが用いられる。

- 上記積層体の積層方法は特に限定されるものではないが、上記の接着シートと被接着体を室温、場合によっては加熱、加圧しながら貼り合わせる。貼り合わせる方法としては加熱プレス機、真空プレス機を用いたプレスによる接着、ローラーによる接着などが挙げられる。

- 例えば加熱プレス機を用いたプレスによる接着の場合、加熱プレス機の天板と上記の接着シートならびに被接着体の間にステンレス、鉄、チタン、アルミニウム、銅、などの金属またはそれらの合金などの保護板や、全芳香族ポリイミドおよび／または全芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーからなるフィルム、および／またはこれらの耐熱性ポリマーからなる繊維などの樹脂を、熱伝導を阻害しない厚さの程度で、接着面全体で圧力が伝わるように緩衝材として挟んでもよい。

- 温度や圧力、時間などの接着条件は特に限定されないが、用いられる接着シートと被接着体の材質または組合せによりこれらの接着の際任意にコントロールできる。接着の際の好適な温度としては、例えば、180℃～600℃の範囲が例示できる。好ましくは180℃～550℃の範囲である。さらに好ましくは、180℃～500℃の範囲である。また接着の際の圧力は、接着シートと被接着体同士が全体的に受ける平均圧力としては0.001MPa～1000MPaの範囲であり、好ましくは0.01MPa～100MPaの範囲である。圧力としては0.001MPa未満の場合、十分に接着することができず、また100MPaより高い圧力の場合、被接着体が破損する場合がある。

- また接着の際の保圧時間は、0.1秒～48時間の範囲が好ましい。0.1秒未満の場合、接着力不足となり、接着力の安定した積層体が得られにくくなる。48時間より長い場合、生産性が低くなる。接着の際の保圧時間は、1秒～24時間の範囲がより好ましい。熱接着層を設けたときは短時間で熱接着が可能である。

- また、接着の際には温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、室温で一定時間加圧したまま放冷してもよく、また温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、圧力を解除した状態で一定時間保温したままにしてもよい。

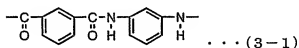
25

(積層体IVの製造方法)

本発明は、被処理物層(D)、有機物保護層(E)、ガラス転移点が200℃以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)、および無機

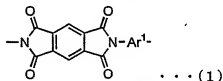
材料 (B) をこの順に積層して熱圧着させた後、D 層の露出面に薄層化処理を行って D' 層とし、D' 層、E 層、A 層、および B 層とからなる積層体 (III) を得た後、E 層と A 層との界面を剥離させ、D' 層と E 層とからなる積層体 (IV) を得ることを特徴とする積層体 (IV) の製造方法である。

- 5 さらにガラス転移点が 200℃～500℃の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を基材 (A) と無機材料 (B) の間に設けることが好ましい。このとき、全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) としては下記式 (3-1)



- 10 で表される構成単位からなることが好ましい。

基材 (A) が下記式 (1)

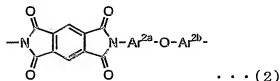


Ar¹ は非反応性の置換基を含んでもよい 1, 4-フェニレン基である。

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドからなるポリマーからなること

- 15 が好ましい。

また基材 (A) が上記式 (1) で表わされる構成単位 30～70 モル%および下記式 (2)



Ar^{2a} および Ar^{2b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい

- 20 炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。

で表わされる構成単位 70～30 モル%とからなる全芳香族ポリイミドからなるポリマーからなることが好ましい。

上記積層体 (III) の積層方法は特に限定されるものではなく、上記の積層

体 (II)、(II')) について述べた方法と同様にして得ることができる。

被処理物層 (D) が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機材料 (B) が保持基板であり、D層の露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄炭化半導体基板 (D' 層) を形成した後、有機物保護層 (E) と基材 (A) との界面を剥離して、半導体基板 (D' 層) と有機物保護層 (E) とからなる半導体部品用の積層体を得ることが本発明における積層体の製造方法の好ましい適用の1つである。ここでガラス転移点が200℃～500℃の全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を基材 (A) と無機材料 (B) の間に設けることが好ましい。

10

(E層とA層との界面の剥離法)

積層体(III)を得た後、E層とA層との界面を剥離させ、D' 層とE層とからなる積層体 (IV) を得るときの、E層とA層との界面の好ましい剥離法としては以下の4つの方法が挙げられる。

- 15 E層とA層との界面を剥離する1つめの方法として、D' 層、E層、A層、(好ましくはさらにC層)、およびB層とからなる積層体を液体に浸漬させ、液体をE層とA層との界面に浸透させた後、液体の沸点以上に急速に加熱して界面に浸透した液体を気化せしめる方法が挙げられる (方法1)。液体の浸漬条件としては、30℃以上が好ましい。さらに好ましくは40℃以上、液体の沸点以下である。30℃未満の温度では、液体が層間に浸透しにくく、剥離が困難となる。

20

また、浸漬時間は1分以上が好ましい。さらに好ましくは30分以上である。1分より短い時間では浸透が促進されず、剥離が困難となり好ましくない。

また、積層体を該液体の蒸気中に曝露後に冷却し層間に液体を結露させる方法でもよい。

25

浸漬後の加熱条件としては、液体の沸点以上が好ましい。さらに好ましくは、液体の沸点よりも50℃以上である。加熱時間としては、5分以内に所望の温度に上昇させることが好ましい。さらに好ましくは30秒以内である。5分よりも長い時間では気化による体積膨張の効果が得られ難く、剥離が困難となる。

- 液体は、常圧で30℃以上の沸点を有する液体であれば良く、好ましくは40℃以上200℃以下の沸点を有する液体が良い。これらの液体としては具体的には水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ターシヤルブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 4-ジオキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ペンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、アニリン、ピリジン、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素等が用いられる。また、これらの混合液でも良い。好ましくは水、メタノール、エタノール、イソプロパノールが好適に用いられる。更に好ましくは水が好適に用いられる。
- 5 シタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、1, 4-ジオキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ペンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、アニリン、ピリジン、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素等が用いられる。また、これらの混合液でも良い。好ましくは水、メタノール、エタノール、イソプロパノールが好適に用いられる。更に好ましくは水が好適に用いられる。

- E層とA層との界面を剥離する2つめの方法として、D'層、E層、A層、(好ましくはさらにC層)、およびB層とからなる積層体を水に浸漬させてE層とA層の界面に水を浸透させた後、0℃以下に冷却して界面に浸透した水を凝固せしめて剥離する方法が挙げられる(方法2)。水の浸漬条件としては、30℃以上が好ましい。さらに好ましくは40℃以上、100℃以下である。30℃未満の温度では、水が層間に浸透しにくく、剥離が困難となる。
- 15 しめて剥離する方法が挙げられる(方法2)。水の浸漬条件としては、30℃以上が好ましい。さらに好ましくは40℃以上、100℃以下である。30℃未満の温度では、水が層間に浸透しにくく、剥離が困難となる。

- また、時間は1分以上が好ましい。さらに好ましくは5分以上である。1分より短い時間では浸透が促進されず、剥離が困難となり好ましくない。
- 20 また、積層体を水蒸気中に曝露後に冷却し層間に水を結露させる方法でもよい。浸漬後の冷却条件としては、0℃以下が好ましい。さらに好ましくは、-5℃以下である。冷却時間としては、10分以内に所望の温度に冷却させることが好ましい。さらに好ましくは30秒以内である。10分よりも長い時間では凝固による体積膨張の効果が得られ難く、剥離が困難となる。

- 25 E層とA層との界面を剥離する3つ目の方法として、D'層、E層、A層、(好ましくはさらにC層)、およびB層とからなる積層体の厚み方向に30~800℃温度差を発生させることによりE層とA層の界面を剥離する方法が挙げられる(方法3)。温度差を発生させる方法としては、特に限定されるものではない。

が、積層体を低温状態から高温状態へ移す方法または高温状態から低温状態へ移す方法、あるいは該温度差を、無機物層B側と被処理物層D'との間で発生させる方法が挙げられる。積層体を低温状態から高温状態へ移す方法または高温状態から低温状態へ移す方法での状態としては例えば大気中または液体中での室温状態と、熱風加熱、蒸気加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロール、ウォーターバス、オイルバス、TEGバス、ソルトバス、はんだ浴等を用いた接触による加熱等の加熱状態と、冷風、ドライアイス、氷、冷却液体等の冷却状態、の各状態中で温度差が生じればいずれの状態間でもよい。

- 5 態と、熱風加熱、蒸気加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロール、ウォーターバス、オイルバス、TEGバス、ソルトバス、はんだ浴等を用いた接触による加熱等の加熱状態と、冷風、ドライアイス、氷、冷却液体等の冷却状態、の各状態中で温度差が生じればいずれの状態間でもよい。
- また該温度差を、積層体の厚み方向に発生させる方法としては上記の状態間を
- 10 それぞれの面で発生させる方法であればいずれの方法を用いても構わない。好ましくは熱板上に置いた積層体の上側からドライアイス、氷、冷却液体を接触させる方法が挙げられる。

温度差としては30～800℃であるが、好ましくは100～600℃である。

- E層とA層との界面を剥離する4つ目の方法としてD'層、E層、A層、(好ましくはさらにC層)、およびB層とからなる積層体をpHの値が8～14であるアルカリ溶液中に浸漬させてA層にアルカリ溶液を浸透させることによりE層とA層の界面を剥離する方法が挙げられる(方法4)。アルカリ溶液としてはさらに好ましくはpHの値が10～14、より好ましくは0.1%～30%の濃度でアンモニアを含む水溶液である。アルカリ溶液に用いる溶媒としては、該アルカリを溶解させる溶媒であれば特に限定しないが、好ましくは水である。また浸漬条件としては、温度は-5℃～120℃であることが好ましく、-5℃未満では水溶液中の水が凍結し、120℃以上では水溶液中の水が沸騰してしまう為好ましくない。浸漬時間は1秒～36000秒であることが好ましく、1秒未満ではフィルム部分に十分に浸透しないために剥離が困難であり、36000秒以上
- 20 では工程時間が長くなり生産性が悪くなる。

このような剥離方法を用いることにより、生産性よくD'層とE層とからなる積層体を得ることができるばかりか、剥離後のA層、(好ましくはさらにC層)、およびB層を回収再利用することが容易である。

実施例

以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。本発明における物性の

- 5 測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

(1) フィルムのヤング率の測定

50 mm×10 mmのサンプルを用い、引っ張り速度5 mm/分にて、オリエンテックUCT-1 Tにより測定を行った。ヤング率は、測定して得られたデータの伸度-応力曲線の初期勾配から伸度100%としたときの応力 (GPa)

- 10 から求めた。

(2) フィルムの線熱膨張係数の測定

約13 mm (L_0) × 4 mmのサンプルを用い、昇温速度10℃/分にて、50℃～250℃の範囲で昇温、冷却させ、TAインスツルメントTMA2940 Thermomechanical Analyzerにより測定を行った。この際、100℃から200℃での試料長の変化量 ΔL を測定し、下記式 (5)

- 15 線熱膨張係数 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) = $(1000000 \times \Delta L / L_0) / 100$
... (5)

よりフィルムの線熱膨張係数を求め、それぞれの直交する2軸方向での値の平均値を算出した。

- 20 (3) ビール強度測定

接着体をあらかじめ10 mm幅で切った後、被接着体と実施例3では300℃、実施例1, 2, 4および実施例17では370℃、かつ5.0～6.0 MPaで15分間熱圧着させて接着させたものを、治具で挟んで固定し、接着シートの端を一方の治具で挟んで固定し、25℃にて引っ張り速度300 mm/分にて、オリエンテックUCT-1 Tにより測定を行った。最初の25 mmを除いた少なくとも100 mmの長さの剥離長さにわたって、カータカム移動距離曲線から平均剥離力 (N) を求め、1 mm幅当たりの値として算出した (N/mm)。

(4) せん断はく離強度測定

接着体および被接着体をあらかじめ25mm四方の正方形に切り積層した後、300℃かつ5.5MPaで2分間熱圧着させて接着させた。この積層体の露出面に接着剤を塗布し、25mm×60mm×1mmの2枚のステンレス板で両側から挟み接着した後、JISK6851に準拠する方法を用い、25℃、引っ張り速度10mm/分の条件で、オリエンテックUCT-1Tにて測定を行った。はく離応力の最大値(N)から1cm²あたりのせん断剥離接着強度を算出した(N/cm²)

(5) 粘弾性測定

約22mm×10mmのサンプルを用い、50℃～500℃の範囲で昇温させ、6.28rad/sの周波数においてRheometrics RSA Iにて測定を行った。ガラス転移点は測定より得られた動的貯蔵弾性率E'、動的損失弾性率E''によって算出される動的損失正接tanδの値から算出した。

(6) シリコンウェハの表面粗度測定

用いたシリコンウェハの中央部分1.2mm×0.92mmを非接触3次元微小表面形状観察システムNT-2000(WYKO)にて測定を行った。

接着シート製造例1

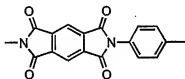
温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP1920gを入れ、更にp-フェニレンジアミン26.52gを加え完全に溶解させる。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸53.46gを添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反応液を室温(23℃)下3時間反応させ、次いで、無水フタル酸0.091gを添加し、1時間反応させアミン末端封止を行い、粘調溶液としてポリアミック酸NMP溶液を得た。

得られたポリアミック酸溶液をガラス板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸250ml、トリエチレンジアミン74g及びNMP2000mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しレイミド/イソイ

ミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。

得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に1.05倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は1510%であった。(また膨潤度は膨潤した状態と乾燥した状態の重量の比から算出した。すなわち、乾燥状態の重さを W^1 、膨潤時の重さを W^2 とした場合、膨潤度 = $(W^2/W^1) - 1 \times 100$ として算出した。)

延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて300℃～450℃まで多段的に昇温していき全芳香族ポリイミドフィルムよりなる接着シートを得た。従って、該接着シートは、下記式(1-a)



(1-a)

で表される構成単位のみからなる全芳香族ポリイミドフィルムよりなる接着シートである。以下、このようにして得られた接着シートをP-1と略称する。

P-1の膜厚み、強度、ヤング率、ガラス転位点、線熱膨張係数を表1に示す。

[接着シート製造例2]

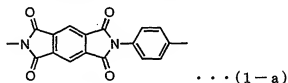
温度計、攪拌装置及び原料投入口を備えた反応容器に、窒素雰囲気下、脱水NMP 2010gを入れ、更にp-フェニレンジアミン40.95g及び3,4'-ジアニソジフェニルエーテル91.77gを加え完全に溶解する。その後、氷浴にて冷却し、ジアミン溶液の温度を3℃とした。この冷却したジアミン溶液に無水ピロメリット酸181.8gを添加し1時間反応させた。この時反応溶液の温度は5～20℃であった。更に該反応液を室温(23℃)下8時間反応させ、次いで、無水フタル酸0.247gを添加し、1時間反応させアミン末端封止を行い、粘調溶液としてポリアミック酸NMP溶液を得た。得られたポリアミック酸NMPの濃度は13wt%であった。

得られた13wt%ポリアミック酸NMP溶液をガラス板上に厚み1.0mmのドクターブレードを用いてキャストし、無水酢酸1050ml、ピリジン450ml及びNMP1500mlからなる30℃の脱水縮合浴に30分浸漬しイミド/イソイミド化させ、支持体であるガラス板から分離し、ゲルフィルムを得た。

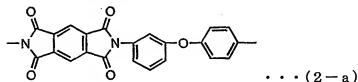
5. 得られたゲルフィルムをNMPに室温下20分浸漬させ洗浄を行った後、該ゲルフィルムの両端をチャック固定し、室温下、直交する2軸方向に3.10倍に10mm/secの速度で同時二軸延伸した。延伸開始時のゲルフィルムの膨潤度は394%であった。

- 延伸後のゲルフィルムを枠固定し、乾燥空気を用いた熱風乾燥機にて160℃から300℃まで多段的に昇温していき、乾燥及び熱処理を実施した。次いで、熱風循環式オープンを用いて300℃~450℃まで多段的に昇温していき全芳香族ポリイミドを得た。

従って該接着シートは下記式(1-a)



15. で表される構成単位50モル%及び下記式(2-a)



で表される構成単位50モル%からなる全芳香族ポリイミドフィルムよりなる接着シートである。以下、このようにして得られた接着シートをP-2と略称する。

P-2の膜厚み、強度、ヤング率、ガラス転位点、線熱膨張係数を表1に示す。

20 表1

接着シート	膜厚 (μm)	ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)	ヤング率 (GPa)	線熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
P-1	12	>500	16.2	-8.60
P-2	20	410	10.4	+5.75

実施例 1

無機材料からなる被接着体としてシリコンウェハ（6インチ径、厚み600 μ m、表面粗度（R t）約0.02 μ m、線熱膨張係数+4.15ppm/°C）の上に、接着シートとして全芳香族ポリイミドフィルムP-1を密着するように載
5 せた後、金板で挟み、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を370°Cにした後5.5MPaで15分間プレスし接着させた。プレス機の温度を切り、250°Cまで放冷した後プレス機から取り出した。得られた全芳香族ポリイミドフィルムP-1とシリコンウェハとの界面のピール強度は15.0N/mであった。また、全芳香族ポリイミドフィルムP-1とシリコン
10 ウェハとの線熱膨張係数差の絶対値は12.75ppm/°Cである。

実施例 2

接着シートを全芳香族ポリイミドフィルム（P-2）にした以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。その結果、得られた全芳香族ポリイミドフィルムP
15 -2とシリコンウェハとの界面のピール強度は32.5N/mであった。また、全芳香族ポリイミドフィルムP-2とシリコンウェハとの線熱膨張係数差の絶対値は1.60ppm/°Cである。

実施例 3

20 帝人テクノプロダクト株式会社製コーネックス®のパウダーをN-メチルー2-ピロリドンに5°Cで分散させた後、40°Cで溶解させ10wt%溶液を得た。このコーネックス®10wt%溶液をガラス板上に貼り付けた全芳香族ポリイミドフィルムP-1上に、厚み28 μ mのパーコーターを用いて流延させた。その後、熱風乾燥機にて160°Cにて30分乾燥させた後280°Cまで多段的に昇温
25 していき、乾燥及び熱処理を行うことにより全芳香族ポリイミドフィルムよりなる熱接着層（C）を有する接着シートを得た。

無機材料からなる被接着体としてシリコンウェハ（6インチ径、厚み600 μ m、表面粗度（R t）約0.02 μ m）の上に接着シートの熱接着層（C）面を

- 密着するように載せた後、金板で挟み、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を 300°C にした後、 5MPa で2分間プレスし接着させた。その後プレス機から取り出し放冷した。得られた積層体における熱接着層(C)とシリコンウエハとの界面におけるピール強度は 200N/m 、せん断はく離接着強度は 170N/cm^2 であった。

実施例4

- 全芳香族ポリイミドフィルムP-1を全芳香族ポリイミドフィルム(東レ・デュポン製カプトン(登録商標)50H)にし、熱接着温度を 370°C とした以外は、すべて実施例3と同様にして全芳香族ポリアミドフィルムよりなる熱接着層(C)を有する接着シートを得た。

- 無機材料からなる被接着体としてシリコンウエハ(6インチ径、厚み $600\mu\text{m}$ 、表面粗度(Rt)約 $0.02\mu\text{m}$)の上に接着シートの熱接着層(C)面を密着するように載せた後、金板で挟み、加熱プレス機内にセットした。加熱プレス機にて実接面の表面温度を 300°C にした後、 5MPa で2分間プレスし接着させた。その後プレス機から取り出し放冷した。得られた積層体における熱接着層(C)とシリコンウエハとの界面におけるピール強度は 200N/m であった。

20 実施例5

- 実施例3と同じ積層体構成の全芳香族ポリイミドフィルムP-1の片面にさらに、有機物保護層(E)としてポリイミドコート層、および厚さ 0.6mm 、直径 150mm のシリコンウエハを重ねたものを、熱プレスにセットし、 5MPa 、 300°C で2分間プレスを行った。すなわちシリコンウエハ(保持基板)、コーネックス®層、全芳香族ポリイミドフィルムP-1、有機物保護層(E)、およびシリコンウエハ(半導体基板)の順に積層されているものを得た。

この積層体のシリコンウエハ(半導体基板)の露出側を研磨機にセットし、シリコンカーバイド粒子を有する研磨紙を用い 160gf/cm^2 の荷重下で、研

磨板を110rpmの回転数にて回転させて、シリコンウェハ厚みが130 μ mになるまで研磨した。研磨は粒度#150、#800、#2000の順で行った。研磨時に積層体の剥離は観察されなかった。

- 得られた積層体を60℃の水に1時間浸漬し、取り出した。次に200℃の熱板上に30秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

10 実施例6

実施例5と同様に作成した研削後の積層体を100℃の水に1分浸漬した。次に200℃の熱板上に30秒設置し、取り出した後室温に戻した。

- 積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例7

- 実施例5と同様に作成した研削後の積層体を3kgf/cm²の水蒸気に1時間曝露した。続いて直ちに20℃の水に3秒浸漬し、取り出した。次に200℃の熱板上に30秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

25 実施例8

実施例5と同様に作成した研削後の積層体を30℃のメタノールに1時間浸漬した。次に200℃の熱板上に30秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易

に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例 9

- 5 実施例 5 と同様に作成した研削後の積層体を 50℃のエタノールに 1 時間浸漬した。次に 200℃の熱板上に 30 秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

10

実施例 10

実施例 5 と同様に作成した研削後の積層体を 80℃のイソプロパノールに 1 時間浸漬した。次に 200℃の熱板上に 30 秒設置し、取り出した後室温に戻した。

- 15 積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例 11

- 20 実施例 5 と同様に作成した研削後の積層体を 60℃の水に 1 時間浸漬し、取り出した。次に液体窒素中に 30 秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

- 25 実施例 12

実施例 5 と同様に作成した研削後の積層体を 100℃の水に 1 分浸漬した。次に液体窒素中に 30 秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易

に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例 13

- 5 実施例5と同様に作成した研削後の積層体を 3 kg f/cm^2 の水蒸気に1分間曝露した。続いて直ちに 20°C の水に3秒浸漬し、取り出した。次に液体窒素中に30秒設置し、取り出した後室温に戻した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

- 10 リイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例 14

実施例5と同様に作成した研削後の積層体を 300°C の熱板上に保持基板面を下にして置いた後、シリコンウェハ（半導体基板）面に氷を置いて冷却した。

- 15 積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

実施例 15

- 20 実施例5と同様に作成した研削後の積層体を 400°C の熱板上に保持基板面を下にして置いた後シリコンウェハ（半導体基板）面に液体窒素を流し冷却した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で容易に剥離した。シリコンウェハ（保持基板）とコーネックス®層、および芳香族ポリイミドフィルムP-1の各界面は剥離しなかった。

25

実施例 16

実施例5と同様に作成した研削後の積層体を室温下で25%アンモニア水溶液に浸漬した。3時間後積層体が剥離していることを確認し、取り出した。

積層体はポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-1の界面で剥離しており、芳香族ポリイミドフィルムは完全溶解していた。また保持基板と芳香族ポリイミド層の界面も剥離していた。

5 実施例17

- シリコンウェハ（保持基板）、全芳香族ポリイミドフィルムP-2、ポリイミドコート層、および厚さ0.6mm、直径150mmのシリコンウェハシリコンウェハ（半導体基板）をこの順に積層し、熱プレスにセットし、5.5MPa、370℃で15分間プレスを行った。すなわちシリコンウェハ（保持基板）、全芳香族ポリイミドフィルムP-2、ポリイミドコート層、およびシリコンウェハ（半導体基板）の順に積層されているものを得た。
- 10

- この積層体のシリコンウェハ（半導体基板）の露出側を研磨機にセットし、シリコンカーバイド粒子を有する研磨紙を用い160gf/cm²の荷重下で、研磨板を110rpmの回転数にて回転させて、シリコンウェハ厚みが130μmになるまで研磨した。研磨は粒度#150、#800、#2000の順で行った。研磨時に積層体の剥離は観察されなかった。
- 15

研削後の積層体を室温下で25%アンモニア水溶液に浸漬した。3時間後積層体が剥離していることを確認し、取り出した。

- 積層体は芳香族ポリイミドフィルムP-2が完全溶解しており、ポリイミドコート層と芳香族ポリイミドフィルムP-2の界面で剥離していた。
- 20

請求の範囲

1. ガラス転移点が200℃以上の全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材
(A) とガラス転移点が200℃～500℃の特性を有する全芳香族ポリアミド
5 からなる熱接着層 (C) とからなる接着シートであって、シリコンウエハからなる被接着体、熱接着層 (C) および基材 (A) をこの順で積層したとき、少なくとも下記条件 (a) または (b) のいずれかを満たすことを特徴とする接着シート。

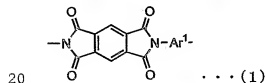
(a) 300℃かつ5.0～6.0MPaで15分間熱圧着した後の熱接着層 (C) とシリコンウエハとの界面におけるピール強度が0.1N/m～300N/mである

(b) 300℃かつ5.0～6.0MPaで2分間熱圧着した後の熱接着層 (C) とシリコンウエハとの界面におけるせん断剥離接着強度が1N/cm²～1000N/cm²である

- 15 2. 線熱膨張係数が-10ppm/℃～+45ppm/℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載の接着シート。

3. ヤング率が1.0GPa～30GPaの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の接着シート。

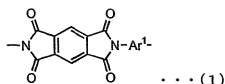
4. 該基材 (A) が下記式 (1)



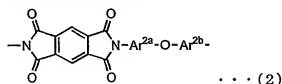
Ar¹は非反応性の置換基を含んでもよい1,4-フェニレン基である。

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項1に記載の接着シート。

5. 該基材 (A) が下記式 (1)



で表わされる構成単位 30～70 モル%、および下記式 (2)



Ar^{2a} および Ar^{2b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでいてもよい

- 5 炭素数 6 以上 20 以下の芳香族基である。

で表わされる構成単位 70～30 モル% とからなる全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項 1 に記載の接着シート。

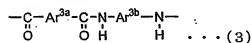
6. 下記式 (4) に基づき算出されるイミド基濃度 (当量/kg)

イミド基濃度 (当量/kg) = 2 × 1000 / [構成単位当たりの分子量]

- 10 (4)

が 5.5 当量/kg ～ 6.9 当量/kg である全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項 1 に記載の接着シート。

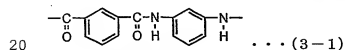
7. 全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) が下記式 (3)



- 15 Ar^{3a} 及び Ar^{3b} はそれぞれ、独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数 6～20 の芳香族基である

で表される構成単位からなる全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 1 に記載の接着シート。

8. 全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) が下記式 (3-1)

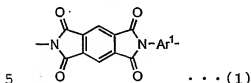


で表される構成単位からなる全芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 1 に記載の接着シート。

9. 該接着シートが半導体装置の製造工程での半導体固定用に用いられることを特徴とする請求項1に記載の接着シート。
10. 請求項1に記載の接着シートの熱接着層(C)の上にさらに無機材料(B)を積層した、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)、熱接着層(C)、および無機材料(B)をこの順に積層してなる積層体(I)。
11. 該無機材料(B)がシリコンウエハであることを特徴とする請求項10に記載の積層体(I)。
12. 該積層体が半導体装置の製造工程での半導体固定用に用いられることを特徴とする請求項10に記載の積層体(I)。
- 10 13. 全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)を、ガラス転移点が200℃～500℃の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(C)を介して、無機材料(B)と、180℃～600℃の温度かつ0.001MPa～1000MPaの圧力で0.1秒～1時間の間、熱圧着することを特徴とする請求項10に記載の積層体(I)の製造方法。
- 15 14. 請求項10に記載の積層体(I)の基材(A)の上にさらに有機物保護層(E)、および被処理物層(D)を積層した、被処理物層(D)、有機物保護層(E)、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)、熱接着層(C)、および無機材料(B)をこの順に積層してなる積層体(II)。
- 15 15. 被処理物層(D)が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機材料(B)が保持基板であることを特徴とする請求項14に記載の積層体(II)。
16. 被処理物層(D)、有機物保護層(E)、基材(A)、熱接着層(C)、および無機材料(B)をこの順に積層して180℃～600℃の温度かつ0.001MPa～1000MPaの圧力で0.1秒～1時間の間、熱圧着することを特徴とする請求項14に記載の積層体(II)の製造方法。
- 25 17. ガラス転移点が200℃以上である全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材(A)と無機材料(B)とからなる積層体であって、基材(A)とシリコンウエハからなる被接着体とを積層したとき基材(A)は

(a') 370℃かつ5.0～6.0MPaで15分間熱圧着した後の基材(A)とシリコンウエハの界面におけるピール強度が0.1N/m～100N/mであることを特徴とする積層体(I')。

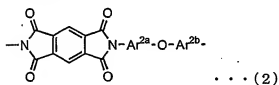
18. 該基材(A)が下記式(1)



Ar¹は非反応性の置換基を含んでもよい1,4-フェニレン基である。

で表される構成単位を含む全芳香族ポリイミドからなるフィルムからなることを特徴とする請求項17に記載の積層体(I')。

19. 該基材(A)が上記式(1)で表わされる構成単位30～70モル%および下記式(2)



[Ar²ᵃおよびAr²ᵇはそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

20. 15 で表わされる構成単位70～30モル%とからなる全芳香族ポリイミドからなるフィルムからなることを特徴とする請求項18に記載の積層体(I')。

20. 下記式(4)に基づき算出されるイミド基濃度(当量/kg)

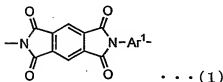
$$\text{イミド基濃度 (当量/kg)} = 2 \times 1000 / [\text{構成単位当たりの分子量}] \quad (4)$$

20 が5.5当量/kg～6.9当量/kgである全芳香族ポリイミドからなることを特徴とする請求項17に記載の接着シート。

21. 無機材料(B)がシリコンウエハであることを特徴とする請求項17に記載の積層体(I')。

22. 該積層体が半導体装置の製造工程での半導体固定用に用いられることを特徴とする請求項17に記載の積層体(I')。

23. 全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A) と、無機材料 (B) とを、 $180^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度かつ $0.001\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ の圧力で $0.1\text{秒}\sim 48\text{時間}$ の間、熱圧着することを特徴とする請求項 17 に記載の積層体 (I') の製造方法。
24. 請求項 A1 に記載の積層体 (I') の基材 (A) の上にさらに有機物保護層 (E) および被処理物層 (D) を積層した、被処理物層 (D)、有機物保護層 (E)、全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A)、および無機材料 (B) をこの順に積層してなる積層体 (II') 。
25. 被処理物層 (D) が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機材料 (B) が保持基板であることを特徴とする請求項 24 に記載の積層体 (II') 。
26. 被処理物層 (D)、有機物保護層 (E)、基材 (A)、および無機材料 (B) をこの順に積層して $180^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度かつ $0.001\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ の圧力で $0.1\text{秒}\sim 48\text{時間}$ の間、熱圧着することを特徴とする請求項 24 に記載の積層体 (II') の製造方法。
27. 被処理物層 (D)、有機物保護層 (E)、ガラス転移点が 200°C 以上の特性を有する全芳香族ポリイミドフィルムからなる基材 (A)、および無機材料 (B) をこの順に積層して熱圧着させた後、D 層の露出面に薄層化処理を行って D' 層とし、D' 層、E 層、A 層、および B 層とからなる積層体 (III) を得た後、E 層と A 層との界面を剥離させ、D' 層と E 層とからなる積層体 (IV) を得ることを特徴とする積層体 (IV) の製造方法。
28. さらにガラス転移点が $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の特性を有する全芳香族ポリアミドからなる熱接着層 (C) を基材 (A) と無機材料 (B) の間に設けることを特徴とする請求項 27 に記載の積層体 (IV) の製造方法。
29. 該基材 (A) が下記式 (1)

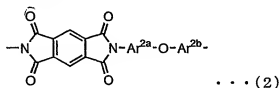


Ar^1 は非反応性の置換基を含んでもよい1, 4-フェニレン基である。

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドからなるポリマーからなることを特徴とする請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

30. 該基材(A)が上記式(1)で表わされる構成単位30~70モル%お

よび下記式(2)

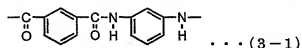


[Ar^{2a} および Ar^{2b} はそれぞれ独立に、非反応性の置換基を含んでもよい炭素数6以上20以下の芳香族基である。]

で表わされる構成単位70~30モル%とからなる全芳香族ポリイミドからなる

10 ポリマーからなることを特徴とする請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

31. 全芳香族ポリアミドからなる熱接着層(C)が下記式(3-1)



で表される構成単位からなることを特徴とする請求項28に記載の積層体(IV)

15)の製造方法。

32. 被処理物層(D)が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機材料(B)が保持基板であり、D層の露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄葉化半導体基板(D'層)を形成した後、有機物保護層(E)と基材(A)との界面を剥離して、半導体基板(D'層)と有機物保護層

20 (E)とからなる半導体部品用の積層体を得る請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

33. E層とA層との界面を剥離する方法が積層体を液体に浸漬させ、液体をE層とA層との界面に浸透させた後、液体の沸点以上に急速に加熱して界面に浸透した液体を気化せしめることを特徴とする請求項27または28に記載の積層

25 体(IV)の製造方法。

34. E層とA層との界面を剥離する方法が積層体を水に浸漬させてE層とA層の界面に水を浸透させた後、0℃以下に冷却して界面に浸透した水を凝固せしめて剥離することを特徴とする請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

- 5 35. E層とA層との界面を剥離する方法が積層体の厚み方向に30～800℃温度差を発生させることによりE層とA層の界面を剥離することを特徴とする請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

36. E層とA層との界面を剥離する方法が積層体をpHの値が8～14であるアルカリ溶液中に浸漬させてA層にアルカリ溶液を浸透させることによりE層

- 10 とA層の界面を剥離することを特徴とする請求項27または28に記載の積層体(IV)の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09J7/02, H01L21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09J7/02, H01L21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-256237 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0026], [0034] (Family: none)	1-36
A	JP 2002-256238 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0015], [0019] (Family: none)	1-36
A	JP 5-263049 A (Kaneka Corp.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March, 2004 (16.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09J7/02, H01L21/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09J7/02, H01L21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-256237 A (日立化成工業株式会社) 2002.09.11 特許請求の範囲 【0026】 【0034】 (ファミリーなし)	1-36
A	JP 2002-256238 A (日立化成工業株式会社) 2002.09.11 特許請求の範囲 【0015】 【0019】 (ファミリーなし)	1-36
A	JP 5-263049 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993.10.12 特許請求の範囲 【0027】 (ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に抵触を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.03.2004

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 589 086 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
26.10.2005 Bulletin 2005/43

(51) Int Cl.⁷: C09J 7/02, H01L 21/02

(21) Application number: 04705907.6

(86) International application number:
PCT/JP2004/000757

(22) Date of filing: 28.01.2004

(87) International publication number:
WO 2004/067666 (12.08.2004 Gazette 2004/33)

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
Designated Extension States:
AL LT LV MK

- KOJIMA, Kazunori
7028021 (JP)
- NAKAMURA, Tsutomu c/o Teijin Limited
Iwakuni-shi, Yamaguchi 7400014 (JP)
- ISHIWATA, Toyooki c/o Teijin Limited
Iwakuni-shi, Yamaguchi 7400014 (JP)
- SAWAKI, Toru c/o Teijin Limited
Iwakuni-shi, Yamaguchi 7400014 (JP)

(30) Priority: 31.01.2003 JP 2003023367
08.07.2003 JP 2003271782

(71) Applicant: TEIJIN LIMITED
Osaka-shi Osaka 541-0054 (JP)

(74) Representative: Hallybone, Huw George
Carpmaels and Ransford,
43 Bloomsbury Square
London WC1A 2RA (GB)

(72) Inventors:
• YOSHITOMI, Takashi c/o Teijin Limited
Iwakuni-shi, Yamaguchi 7400014 (JP)

(54) ADHESIVE SHEET AND LAYERED PRODUCT

(57) There are provided an adhesive sheet, exhibiting a specific peel strength and shear peel strength and being composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film having a glass transition temperature of 200°C or above and a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C, as well as a

laminate composed of the sheet and a process for its production. Also provided is a method of release after treatment of the laminate composed of the adhesive sheet, to obtain a laminate having the target to-be-treated layer.

EP 1 589 086 A1

Description

Technical Field

5 [0001] The present invention relates to an adhesive sheet and a laminate, and to a process for their production.

Background Art

10 [0002] The fabrication steps for semiconductor devices of silicon, gallium, arsenic and the like are categorized into front end steps for element formation in the state of a large-diameter semiconductor wafer, and back end steps for separation of the wafer into individual element chips and finishing of the final product.

[0003] In the front end steps, methods of miniaturization and thinning of the semiconductor chips include, for example, element formation in the state of a large-diameter semiconductor wafer followed by backgrounding treatment for shaving of the semiconductor wafer to reduce the thickness of the semiconductor wafer itself in order to achieve a thinner
15 overall chip. Such shaving of the semiconductor wafer requires the side of the semiconductor wafer opposite the shaving side to be adhesively anchored onto a support via an adhesive sheet. In addition, such thinning steps must be followed by processing during the various fabrication steps with the semiconductor wafer still adhesively anchored to the support, and consequently adhesive sheets having high heat resistance of 400°C and above, for example, have been desired to withstand such treatment.

20 [0004] In the back end steps, the semiconductor wafer is first subjected to dicing into chips, and then subsequently passed through a step of die bonding of the chip onto a lead frame.

[0005] During the process, the semiconductor wafer is diced, washed and dried with the adhesive sheet already attached, after which various steps are carried out, such as expanding of the adhesive sheet and release of the chip from the adhesive sheet (pick-up).

25 [0006] The adhesive sheet used in the process from semiconductor wafer dicing to pick-up must retain adequate adhesive strength on the chip from dicing to drying, and it preferably has a satisfactory release property so that the adhesive does not adhere to the chip during pick-up.

[0007] Numerous types of semiconductor wafer-attaching adhesive sheets have been proposed to satisfy the requirements for such back end steps.

30 [0008] For example, there have been proposed pressure-sensitive adhesive tapes comprising base materials and pressure-sensitive adhesive layers formed using compositions comprising (meth)acrylic acid ester copolymers, epoxy resins, photopolymerizing low molecular compounds, heat activating latent epoxy resin curing agents and photopolymerization initiators (see Japanese Unexamined Patent Publication HEI No. 2-32181), dicing films comprising polymer support films having surfaces with substantially no release layer and conductive adhesives, (see Japanese Examined Patent Publication HEI No. 3-34853), and methods wherein an adhesive layer for die bonding is provided on a heat
35 foaming pressure-sensitive adhesive layer formed on a support base, where the adhesive layer and heat foaming pressure-sensitive adhesive layer are releasable by heating (see Japanese Unexamined Patent Publication HEI No. 3-268345).

40 [0009] Recent years have seen a marked increase in demand for high-density mounting for miniaturization and thinning of electronic devices. Semiconductor packages for the most part are surface mounting types suitable for high-density mounting, which have come into more common use in place of conventional pin insertion types. Such thin semiconductor packages are mounted by infrared reflow, vapor phase reflow or solder dipping, for direct soldering onto printed boards by surface mounting. However, a problem occurs when the package contains absorbed moisture, the gasification of which due to sudden heat during mounting results in generation of cracks. As a method for solving this problem, there has been proposed an adhesive sheet having a moisture absorption rate of 1.5 vol% and an elastic modulus of no greater than 10 MPa at 250°C (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2002-256237).
45

[0010] However, conventional adhesive sheets have been associated with the following problems.

50 [0011] Conventional adhesive sheets have exhibited insufficient strength as supports when used with ultrathin semiconductor wafers, and the semiconductor wafers tend to fracture during the fabrication steps such as polishing of semiconductor wafers for thinning, or conveying, and this has constituted a problem in terms of yield.

[0012] It is possible to attach a laminate of a backing material made of an inorganic substance on an adhesive sheet onto the semiconductor wafer for strength reinforcement. In this case, the adhesive sheet must exhibit adequate holding strength in the polishing step carried out during the semiconductor wafer fabrication and adequate bonding in conveying steps, while the adhesive sheet must also be releasable without residue on the semiconductor wafer side, before the semiconductor wafer dicing step. From the standpoint of reutilization of the support as well, the adhesive sheet is preferably easy to release from the support at the final stage.
55

[0013] Furthermore, because of the high exposure temperatures of 400°C and above in the fabrication steps, it has been necessary to meet several requirements, including heat resistance to 400°C and above and the ability to withstand

soldering, as well as resistance to release of moisture or decomposition and low molecular substance generation at high temperatures.

Disclosure of the Invention

[0014] It is an object of the invention to provide an adhesive sheet and laminate exhibiting heat resistance and appropriate bonding with adherends to permit their use in semiconductor device fabrication steps, as well as a property allowing their release after being supplied for the purpose. It is another object of the invention to provide a process for obtaining a laminate containing the intended to-be-treated layer, by releasing the laminate containing the adhesive sheet after treatment has been accomplished.

[0015] Specifically, the invention relates to an adhesive sheet composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C, the adhesive sheet being characterized in that, when the thermal adhesive layer (C) and base material (A) are laminated in that order on a silicon wafer adherend, either or both of the following conditions (a) and (b) are satisfied.

(a) A peel strength of 0.1-300 N/m at the interface between the thermal adhesive layer (C) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 15 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa.

(b) A shear peel adhesive strength of 1-1000 N/cm² at the interface between the thermal adhesive layer (C) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 2 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa.

[0016] The invention also relates to a laminate (I) composed of the aforementioned adhesive sheet attached to an inorganic material. The invention further relates to a laminate (II) prepared by laminating an organic protective layer (E) and a to-be-treated layer (D) on the aforementioned laminate (I), and to a production process therefor.

[0017] The invention still further relates to a laminate (I') which is a laminate composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film with a glass transition temperature of 200°C or above and an inorganic material (B), characterized in that when the base material (A) and a silicon wafer adherend are laminated, the base material (A) exhibits the following property:

(a') A peel strength of 0.1-100 N/m at the interface between the base material (A) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 15 minutes at 370°C, 5.0-6.0 MPa.

[0018] The invention still further relates to a laminate (II') prepared by laminating an organic protective layer (E) and a to-be-treated layer (D) on the aforementioned laminate (I'), and to a production process therefor.

[0019] The invention still further relates to a process for production of a laminate characterized in that, after obtaining the aforementioned laminate, the exposed surface of layer D is subjected to thinning treatment to produce layer D' and obtain a laminate (III) comprising layer D', layer E, layer A, layer C and layer B, after which the interface between layer E and layer A is released to obtain a laminate (IV) composed of layer D' and layer E.

Detailed Description of the Preferred Embodiment

(Adhesive sheet)

[0020] The adhesive sheet according to the invention is either of two types, one type consisting only of the base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film, and the other composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and a thermal adhesive layer (C) composed of a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C.

[0021] The adhesive sheet of the invention preferably has a Young's modulus in the range of 1.0-30 GPa. If the Young's modulus is less than 1.0 GPa the handling property is impaired, while if it is greater than 30 GPa, the difference in thermal expansion coefficients makes it difficult for the adhesive sheet itself to alleviate the residual stress generated during cooling after thermocompression, thus often notably lowering the adhesive strength. The preferred range is 2.0-25 GPa. The range is more preferably 3.0-20 GPa and even more preferably 10.0-20 GPa. Here, the Young's modulus is the value obtained by measurement using a 50 mm x 10 mm sample at a pull speed of 5 mm/min, and calculating the strength at an elongation of 100% from the initial gradient of the elongation-strength curve for the obtained data.

[0022] The adhesive sheet preferably has a linear thermal expansion coefficient in the range of -10 ppm/°C to +45 ppm/°C. According to a preferred mode of the invention, the linear thermal expansion coefficient of the inorganic material used as the adherend is in the range of -5 ppm/°C to +35 ppm/°C. Thus, the linear expansion coefficient of the

adhesive sheet is preferably a value reasonably close to the linear thermal expansion coefficient of the adherend composed of the inorganic material. If the linear expansion coefficient of the adhesive sheet is a value smaller than -10 ppm/°C or larger than +35 ppm/°C, the adhesive force after thermocompression, and for example, after cooling to room temperature, may be insufficient. The preferred range is from -5 ppm/°C to +35 ppm/°C. Hence, the absolute value of the difference in linear thermal expansion coefficients of the adhesive sheet and the adherend composed of the inorganic material is preferably in the range of 0.01 ppm/°C to 30 ppm/°C. If the absolute value of the difference in linear thermal expansion coefficients of the adhesive sheet and adherend is greater than 30 ppm/°C, residual stress will be produced by differences in temperature, thereby lowering the adhesive strength. If it is less than 0.01 ppm/°C, the release property after attachment is reduced, and it is usually difficult to peel the semiconductor device product from the support after it has passed through the semiconductor device fabrication steps. This phenomenon is seen more markedly with thin semiconductor devices. Because of the thinness of the semiconductor, the strength of the semiconductor chip itself is lower and the semiconductor chip tends to easily break when peeled off. More preferably, the absolute value of the difference in the linear thermal expansion coefficients of the adhesive sheet and the adherend composed of the inorganic material is in the range of 1 ppm/°C to 20 ppm/°C. Here, the linear thermal expansion coefficient is the value determined by calculation from the change in sample length between 100°C and 200°C, with heating and cooling in a range of 50-250°C at a temperature variation rate of 10°C/min.

[0023] The adhesive sheet may be any form such as a tape, label or the like. The thickness of the adhesive sheet is preferably in the range of 1-2000 µm. At less than 1 µm, precise bonding cannot be achieved with the adherend composed of the inorganic material, and the contact surface of the contact bonding apparatus will need to have a precise flatness and smoothness, as a lack of precise flatness and smoothness will tend to result in bonding spots. At greater than 2000 µm, heat transfer will be impeded during attachment with the adherend composed of the inorganic material, and therefore more time will be required for temperature transfer, thereby reducing productivity.

(Adhesive sheet composed of base material (A) and thermal adhesive layer (C))

[0024] An adhesive sheet composed of a base material (A) and thermal adhesive layer (C) will now be explained.

[0025] The invention provides an adhesive sheet composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C, the adhesive sheet being characterized in that, when the thermal adhesive layer (C) and base material (A) are laminated in that order on a silicon wafer adherend, either or both of the following conditions (a) and (b) are satisfied.

(a) A peel strength of 0.1-300 N/m at the interface between the thermal adhesive layer (C) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 15 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa.

(b) A shear peel adhesive strength of 1-1000 N/cm² at the interface between the thermal adhesive layer (C) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 2 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa.

[0026] If the peel strength is less than 0.1 N/m, it will not be possible to achieve adequate adhesive force for transit through the semiconductor device fabrication steps, and the semiconductor chip will tend to fall off from the board during the process.

[0027] However, a value of greater than 300 N/m for the bonding with the adherend in terms of peel strength is not preferred because it will be difficult to release the adhesive sheet when the silicon wafer is to be recovered for reuse. Thus, the peel strength of the adhesive sheet of the invention is preferably at least 1.0 N/m and no greater than 300 N/m, and more preferably at least 5 N/m and no greater than 200 N/m.

[0028] Here, the peel strength is the value obtained by preparing a 1 cm-wide sheet-like adhesive body thermocompression bonded with a silicon wafer adherend for 15 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa, determining the average pull force (N) from a force-clamp travel distance curve across a peel length of at least 100 mm, subtracting the initial 25 mm, measured at a pull speed of about 300 mm/min at 25°C, and calculating the value per 1 m width (N/m). The surface roughness of the silicon wafer may be a degree of surface smoothness for silicon wafers used in ordinary semiconductor fabrication. For example, the surface roughness (Rt) of the silicon wafer may be about 0.02 µm according to actual measurement with a laser microscope.

[0029] If the shear peel adhesive strength is less than 1 N/cm², it is not possible to obtain sufficient adhesive force through the semiconductor device fabrication process, and the semiconductor chip will tend to fall from the board during the process.

[0030] However, a value of greater than 1000 N/cm² for the bonding with the adherend in terms of shear peel adhesive strength is not preferred because it will be difficult to release the adhesive sheet when the silicon wafer is to be recovered for reuse. Thus, the shear peel adhesive strength of the adhesive sheet of the invention is preferably at least 1 N/cm² and no greater than 1000 N/cm², and more preferably at least 5 N/cm² and no greater than 500 N/cm².

[0031] Here, the shear peel adhesive strength is the value obtained by coating an adhesive onto the exposed surface of a laminate composed of a 25 mm x 25 mm sheet-like adhesive body thermocompression bonded with a silicon wafer adherend for 2 minutes at 300°C, 5.0-6.0 MPa, bonding it to two 25 mm x 60 mm x 1 mm stainless steel plates sandwiching it on either side, and then using a method based on JIS K6851 for pulling at a pull speed of 10 mm/min at 25°C, determining the maximum value (N) for the peel stress, and calculating the shear peel adhesive strength per 1 cm² (N/cm²).

[0032] By providing a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide it is possible to strengthen the bonding between the base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and the adherend (B) made of an inorganic material, while also allowing various constructions such as using the thermal adhesive layer only on one side of the base material and permitting variation in the adhesive force between each layer.

[0033] Moreover, by forming an adhesive sheet provided with a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide it is possible to achieve adequate adhesive force in a short time by thermocompression of each layer to obtain a laminate, and thus shorten the thermocompression holding time to between 0.1 second and 1 hour. In addition, since sufficient adhesive force can be obtained even at 180-500°C, it is possible to lower the temperature conditions compared to using an adhesive sheet composed of only a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film.

[0034] Furthermore, no excessive thermocompression treatment is necessary to provide the thermal adhesive layer (C), and therefore when a desired section is released after obtaining the laminate by thermocompression and performing various types of treatment, release treatment can be carried out rapidly, thereby increasing productivity.

(Base material)

[0035] The base material (A) as a constituent of the present invention comprises a fully aromatic polyimide film.

[0036] The fully aromatic polyimide used according to the invention is a polymer compound comprising an aromatic tetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component.

[0037] As examples of aromatic tetracarboxylic acid components there may be mentioned pyromellitic acid, 1,2,3,4-benzenetetracarboxylic acid, 2,3,5,6-pyridinetetracarboxylic acid, 2,3,4,5-thiophenetetracarboxylic acid, 2,2',3,3'-benzophenonetetracarboxylic acid, 2,3',3,4'-benzophenonetetracarboxylic acid, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid, 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic acid, 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic acid, 3,3',4,4'-p-terphenyltetracarboxylic acid, 2,2',3,3'-p-terphenyltetracarboxylic acid, 2,3,3',4'-p-terphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-naphthalenetetracarboxylic acid, 1,2,5,6-naphthalenetetracarboxylic acid, 1,2,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid, 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid, 2,3,6,7-anthracenetetracarboxylic acid, 1,2,5,6-anthracenetetracarboxylic acid, 1,2,6,7-phenanthrenetetracarboxylic acid, 1,2,7,8-phenanthrenetetracarboxylic acid, 1,2,9,10-phenanthrenetetracarboxylic acid, 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid, 2,6-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, 2,7-dichloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, 2,3,6,7-tetrachloronaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, 1,4,5,8-tetrachloronaphthalene-2,3,6,7-tetracarboxylic acid, bis(2,3-dicarboxyphenyl)ether, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether, bis(2,3-dicarboxyphenyl)methane, bis(3,4-dicarboxyphenyl)methane, bis(2,3-dicarboxyphenyl)sulfone, bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone, 1,1-bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethane, 1,1-bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethane, 2,2-bis(2,3-dicarboxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane, 2,6-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)pyridine, 1,1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane and bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethylsilane. Two or more of these aromatic tetracarboxylic acid components may also be used simultaneously in combination.

[0038] Examples of preferred aromatic tetracarboxylic acid components among those mentioned above include those comprising pyromellitic acid alone or comprising combinations of pyromellitic acid with other aromatic tetracarboxylic acids such as mentioned above. More specifically, pyromellitic dianhydride is preferably present at 50-100 mole percent based on the total tetracarboxylic acid component. With a pyromellitic dianhydride content of 50 mole percent or greater, it is possible to increase the imide group concentration in the total aromatic polyimide in order to achieve satisfactory bonding, as explained in detail below. Pyromellitic dianhydride is preferably present at 70-100 mole percent and more preferably at 90-100 mole percent, and most preferably pyromellitic dianhydride is used alone.

[0039] As examples of aromatic diamine components there may be mentioned p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 1,4-diaminonaphthalene, 1,5-diaminonaphthalene, 1,8-diaminonaphthalene, 2,6-diaminonaphthalene, 2,7-diaminonaphthalene, 2,6-diaminoanthracene, 2,7-diaminoanthracene, 1,8-diaminoanthracene, 2,4-diaminotoluene, 2,5-diamino(m-xylene), 2,6-diaminopyridine, 2,6-diaminopyridine, 3,5-diaminopyridine, 2,4-diaminotoluenebenzidine, 3,3'-diaminobiphenyl, 3,3'-dichlorobenzidine, 3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 2,2'-dinobenzophenone, 4,4'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 3,4'-diaminodiphenylmethane, 3,3'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 3,4'-diaminodiphenylsulfone, 4,4'-diaminodiphenylsulfone, 3,3'-diaminodiphenylsulfide, 3,4'-diaminodiphenylsulfide, 4,4'-diaminodiphenylsulfide, 4,4'-diaminodiphenylthioether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyldiphenylether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylmethane, 1,3-bis(3-aminophenoxy)ben-

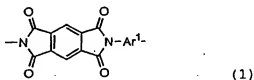
zene, 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, 1,4-bis(3-aminophenoxy)benzene, 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene, 2,6-bis(3-aminophenoxy)pyridine, 1,4-bis(3-aminophenylsulfonyl)benzene, 1,4-bis(4-aminophenylsulfonyl)benzene, 1,4-bis(3-aminophenylthioether)benzene, 1,4-bis(4-aminophenylthioether)benzene, 4,4'-bis(3-aminophenoxy)diphenylsulfone, 4,4'-bis(4-aminophenoxy)diphenylsulfone, bis(4-aminophenyl)aminobis(4-aminophenyl)-N-methylaminobis(4-aminophenyl)-N-phenylaminobis(4-aminophenyl)phosphineoxide, 1,1-bis(3-aminophenyl)ethane, 1,1-bis(4-aminophenyl)ethane, 2,2-bis(3-aminophenyl)propane, 2,2-bis(4-aminophenyl)propane, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)propane, 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl, bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone, bis[4-(9-aminophenoxy)phenyl]sulfone, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, 1,1-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 2,2-bis[3,5-dibromo-4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis(4-aminophenyl)propane and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, as well as these compounds having the aromatic nucleus substituted with halogen atoms or alkyl groups. Two or more of these aromatic diamine components may also be used simultaneously in combination. Examples of preferred aromatic diamine components include p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 3,4'-diaminodiphenylether, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene and 4,4'-diaminodiphenylether. Even more preferred as an aromatic diamine component is p-phenylenediamine at 30-100 mole percent based on the total diamine component. With p-phenylenediamine at 40 mole percent or greater, it is possible to increase the imide group concentration in the total aromatic polyimide in order to achieve satisfactory bonding, as explained in detail below. In this case, the other aromatic diamine component in addition to p-phenylenediamine is preferably 3,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylether or 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, with 3,4'-diaminodiphenylether being particularly preferred.

[0040] The fully aromatic polyimide preferably has an imide group density of between 5.0 eq./kg and 6.9 eq./kg. The imide group density is the value calculated according to the following formula (4).

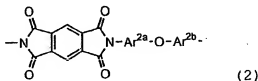
[0041] Imide group density (eq./kg) = $2 \times 1000 / (\text{molecular weight per constituent unit})$

[0042] If the imide group density is less than 5.0 eq./kg, the density of polar groups in the fully aromatic polyimide is reduced, and this is undesirable because it results in weaker adhesive force with the adherend. Also, the upper limit for the imide group density is essentially about 6.9 eq./kg for chemical structural reasons. It is even more preferably between 5.5 eq./kg and 6.9 eq./kg.

[0043] Thus, as essentially preferred fully aromatic polyimides there may be mentioned fully aromatic polyimides which have a constituent unit represented by the following formula (1):



wherein Ar¹ is 1,4-phenylene which may optionally contain a non-reactive substituent, or copolymerized fully aromatic polyimides which have 30-70 mole percent of a constituent unit represented by formula (1) above and 70-30 mole percent of a constituent unit represented by the following formula (2):



wherein Ar^{2a} and Ar^{2b} are each independently a C6-20 aromatic group optionally containing a non-reactive substituent.

[0044] When the base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film is used alone as the adhesive sheet,

the copolymerized fully aromatic polyimides mentioned below are particularly preferred.

[0045] Ar¹ in formula (1) above is 1,4-phenylene which may optionally contain a non-reactive substituent. Examples of non-reactive substituents here include alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl and cyclohexyl, aromatic groups such as phenyl and naphthyl, halogens such as chloro, fluoro, and bromo, alkoxy groups methoxy, ethoxy and phenoxy, and nitro groups and the like. Thus, as examples of Ar¹ there may be mentioned 2-chloro-1,4-phenylene, 2-bromo-1,4-phenylene, 2-methyl-1,4-phenylene, 2-ethyl-1,4-phenylene, 2-cyclohexyl-1,4-phenylene, 2-phenyl-1,4-phenylene, 2-nitro-1,4-phenylene, 2-methoxy-1,4-phenylene, 2,5-dichloro-1,4-phenylene, 2,6-dichloro-1,4-phenylene, 2,5-dibromo-1,4-phenylene, 2,6-dibromo-1,4-phenylene, 2-chloro-5-bromo-1,4-phenylene, 2-chloro-5-fluoro-1,4-phenylene, 2,5-dimethyl-1,4-phenylene, 2,6-dimethyl-1,4-phenylene, 2,5-dicyclohexyl-1,4-phenylene, 2,5-diphenyl-1,4-phenylene, 2,5-dinitro-1,4-phenylene, 2,5-dimethoxy-1,4-phenylene, 2,3,5-trichloro-1,4-phenylene, 2,3,5-trifluoro-1,4-phenylene, 2,3,5-tribromo-1,4-phenylene, 2,3,5-trimethyl-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylene and 2,3,5,6-tetraethyl-1,4-phenylene. Particularly preferred among these is 1,4-phenylene. Also, Ar^{2a} and Ar^{2b} in formula (2) above are each independently a C6-20 aromatic group optionally containing a non-reactive substituent. Examples of non-reactive substituents in this case include the same non-reactive substituents mentioned for Ar¹ in formula (1). Thus, as examples of both Ar^{2a} and Ar^{2b} there may be mentioned 1,4-phenylene, 2-chloro-1,4-phenylene, 2-bromo-1,4-phenylene, 2-methyl-1,4-phenylene, 2-ethyl-1,4-phenylene, 2-cyclohexyl-1,4-phenylene, 2-phenyl-1,4-phenylene, 2-nitro-1,4-phenylene, 2-methoxy-1,4-phenylene, 2,5-dichloro-1,4-phenylene, 2,6-dichloro-1,4-phenylene, 2,5-dibromo-1,4-phenylene, 2,6-dibromo-1,4-phenylene, 2-chloro-5-bromo-1,4-phenylene, 2-chloro-5-fluoro-1,4-phenylene, 2,5-dimethyl-1,4-phenylene, 2,6-dimethyl-1,4-phenylene, 2,5-dicyclohexyl-1,4-phenylene, 2,5-diphenyl-1,4-phenylene, 2,5-dinitro-1,4-phenylene, 2,5-dimethoxy-1,4-phenylene, 2,3,5-trichloro-1,4-phenylene, 2,3,5-trifluoro-1,4-phenylene, 2,3,5-trimethyl-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylene, 2,3,5,6-tetraethyl-1,4-phenylene, 1,3-phenylene, 5-chloro-1,3-phenylene, 5-bromo-1,3-phenylene, 5-methyl-1,3-phenylene, 5-ethyl-1,3-phenylene, 5-cyclohexyl-1,3-phenylene, 5-phenyl-1,3-phenylene, 5-nitro-1,3-phenylene, 5-methoxy-1,3-phenylene, 2,5-dichloro-1,3-phenylene, 2,5-dibromo-1,3-phenylene, 2,5-dibromo-1,3-phenylene, 2-chloro-5-bromo-1,3-phenylene, 2-chloro-5-fluoro-1,3-phenylene, 2,5-dimethyl-2,3-phenylene, 2,5-dimethyl-1,3-phenylene, 2,5-dicyclohexyl-1,3-phenylene, 2,5-diphenyl-1,3-phenylene, 2,5-dinitro-1,3-phenylene, 2,5-dimethoxy-1,3-phenylene, 2,4,6-trichloro-1,3-phenylene, 2,4,6-trifluoro-1,3-phenylene, 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene, 1,6-biphenylene and 2,6-naphthylene. As particularly preferred examples among these there may be mentioned 1,4-phenylene and 1,3-phenylene.

[0046] The glass transition temperature of a fully aromatic polyimide according to the invention is 200°C or higher. A glass transition temperature of below 200°C is not preferred because the heat resistance will be inadequate for the preferred mode of the semiconductor device fabrication process. There are no particular restrictions on the upper limit, and this includes polyimides having no observable glass transition temperature at 5-00°C or above. The glass transition temperature is calculated from the value of the dynamic loss tangent $\tan \delta$ which is calculated using the measured dynamic storage elastic modulus E' and dynamic loss elastic modulus E''.

[0047] The method of producing the fully aromatic polyimide film is not particularly restricted and may be any conventional publicly known production method. For example, as the aromatic tetracarboxylic acid component starting material, all or a portion of the aromatic tetracarboxylic dianhydride or aromatic tetracarboxylic acid component may be a dicarboxylic halide-dicarboxylic acid alkyl ester derivative. An aromatic tetracarboxylic dianhydride is preferably used. The aromatic diamine component starting material may be an aromatic diamine or an amide acid-forming derivative of an aromatic diamine. For example, all or a portion of the amino groups of the aromatic diamine component may be trialkylsilylated, or amidated with an aliphatic acid such as acetic acid. Aromatic diamines are essentially preferred for use among these.

[0048] These starting materials may be obtained by, as one example, a method of conducting polymerization reaction in an organic polar solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylacetamide or dimethylimidazolidinone at a temperature of, for example, about -30°C to 120°C, to obtain an organic polar solvent solution of a polyamic acid or polyamic acid derivative as the precursor, casting the solution onto a support or the like and then drying at, for example, about 80-400°C and conducting heat treatment at a maximum temperature of 250-600°C for imidation reaction to obtain a fully aromatic polyimide film, or as another example, a method of using dicyclohexylcarbodiimide, or a combination of an aliphatic acid anhydride such as acetic anhydride with an organic nitrogen compound such as pyridine, for chemical cyclodehydration reaction to obtain a swelled gel film, and then stretching the gel film as desired, subjecting it to drying and heat treatment for a prescribed length of time to obtain a fully aromatic polyimide film (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2002-179810). The method of stretching a gel film obtained by chemical dehydration reaction is a particularly preferred production method for this purpose since it allows free control of the thermal expansion coefficient by the stretching conditions.



15

30

39

40

45

50

5

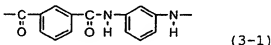
[0050] Two or more of these aromatic dicarboxylic acid components may also be used simultaneously in combination. Examples of preferred aromatic dicarboxylic acid components are terephthalic acid and isophthalic acid.

[0051] As examples of aromatic diamine components for Ar^{3b} there may be mentioned p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 1,4-diaminonaphthalene, 1,5-diaminonaphthalene, 1,8-diaminonaphthalene, 2,6-diaminonaphtha-

lens, 2,7-diaminonaphthalene, 2,6-diamoanthracene, 2,7-diamoanthracene, 1,8-diamoanthracene, 2,4-diarnitoluene, 2,5-diamo(m-xylene), 2,5-diamoypyridine, 2,6-diamoypyridine, 3,5-diamoypyridine, 2,4-diamiotoluenebenzidine, 3,3'-diaminodiphenyl, 2,2'-diaminobenzophenone, 4,4'-diaminobenzophenone, 3,3'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylether, 3,4'-diaminodiphenylether, 3,3'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 3,4'-diaminodiphenylsulfone, 4,4'-diaminodiphenylsulfide, 3,3'-diaminodiphenylsulfide, 3,4'-diaminodiphenylsulfide, 4,4'-diaminodiphenylsulfide, 4,4'-diaminodiphenylthioether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyldiphenylether, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethylphenylmethane, 1,3-bis(3-amino-phenoxy)benzene, 1,3-bis(4-amino-phenoxy)benzene, 1,4-bis(3-amino-phenoxy)benzene, 1,4-bis(4-amino-phenoxy)benzene, 2,6-bis(3-amino-phenoxy)pyridine, 1,4-bis(3-amino-phenoxy)benzene, 1,4-bis(4-amino-phenoxy)benzene, 1,4-bis(3-amino-phenoxy)sulfonylbenzene, 1,4-bis(4-amino-phenoxy)sulfonylbenzene, 1,4-bis(3-amino-phenoxy)thioetherbenzene, 1,4-bis(4-amino-phenoxy)thioetherbenzene, 4,4'-bis(3-amino-phenoxy)diphenylsulfone, 4,4'-bis(4-amino-phenoxy)diphenylsulfone, bis(4-amino-phenoxy)aminobis(4-amino-phenoxy)-N-methylaminobis(4-amino-phenoxy)-N-phenylaminobis(4-amino-phenoxy)phosphor

oxide, 1,1-bis(3-aminophenyl)ethane, 1,1-bis(4-aminophenyl)ethane, 2,2-bis(3-aminophenyl)propane, 2,2-bis(4-aminophenyl)propane, 2,2-bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)propane, 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl, bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]methane, 1,1-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 1,1-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]ethane, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3-chloro-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 2,2-bis[3,5-dimethyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]butane, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis(4-aminophenyl)propane and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis[3-methyl-4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, as well as these compounds having the aromatic nucleus substituted with halogen atoms or alkyl groups. Two or more of these aromatic diamine components may also be used simultaneously in combination.

[0052] Examples of preferred aromatic diamine components include p-phenylenediamine, m-phenylenediamine, 3,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylether and 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene. A more preferred aromatic diamine component is m-phenylenediamine. That is, the preferred fully aromatic polyamide is one wherein formula (3) above consists solely of the constituent unit represented by the following formula (3-1).



[0053] The process for producing the thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide according to the invention is not particularly restricted, and any conventional publicly known production process may be employed. For example, the thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide may be produced using a polymer solution after polymerization, or after isolation of the polymer and redissolution in a solvent. An organic polar solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide or N,N-dimethylformamide is preferred as the solvent, but strong acidic solvents such as concentrated sulfuric acid, concentrated nitric acid or polyphosphoric acid may also be used. Inorganic salts such as calcium chloride, magnesium chloride, lithium chloride, lithium nitrate or the like may also be added to the aromatic polyamide solution as dissolving aids if desired. The polymer concentration of the solution is preferably about 1-60 wt% and more preferably 3-40 wt%.

[0054] The polymer solution prepared in the manner described above is cast onto a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film or an adherend made of an inorganic material (B), and dried to drive off the solvent.

[0055] The casting method may be a method based on die extrusion, a method using an applicator, or a method using a coater.

There are no particular restrictions on the temperature of the polymer solution during casting, but it is preferably selected so that the viscosity of the polymer solution is between 30 and 20,000 Poise. The viscosity is more preferably 50-2000 Poise.

[0056] The drying method to drive off the solvent may be drying by hot air heating, vacuum heating, infrared heating or microwave heating, but heat drying with hot air is preferred. The drying temperature may be 30-400°C, preferably 40-350°C and more preferably 70-300°C.

[0057] The thickness of the thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide according to the invention is preferably in the range of 0.1-1000 µm. At less than 0.1 µm, precise bonding cannot be achieved with the adherend (B) made of the inorganic material, and the contact surface of the contact bonding apparatus will need to have a precise flatness and smoothness, as a lack of precise flatness and smoothness will tend to result in bonding spots. At greater than 2000 µm, heat transfer will be impeded during attachment with the adherend (B) composed of the inorganic material, and therefore time will be required for temperature transfer, thereby reducing productivity.

[0058] The surface roughness of the thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide according to the invention is not particularly restricted, but the value of the surface roughness (Rt) is preferably in the range of 0.01-100 µm. At less than 0.01 µm, the solvent will not penetrate as easily during impregnation of the solvent for release, thus often hampering release, and at greater than 100 µm, precise bonding cannot be achieved with the adherend (B) made of the inorganic material, often result in bonding spots.

(Laminate I' composed of adhesive sheet layer and inorganic material)

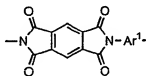
[0059] When the adhesive sheet composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film, the laminate of the invention is a laminate (I') composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film with a glass transition temperature of 200°C or above and an inorganic material (B), the laminate being characterized in that, when the base material (A) and a silicon wafer adherend are laminated, the base material (A) exhibits the following property:

(a') A peel strength of 0.1-100 N/m at the interface between the base material (A) and silicon wafer upon thermocompression bonding for 15 minutes at 370°C, 5.0-8.0 MPa.

[0060] With a peel strength of less than 0.1 N/m, it will not be possible to achieve adequate adhesive force for transit through the semiconductor device fabrication steps, and the semiconductor chip will tend to fall off from the board during the process.

[0061] Here, the peel strength is the value obtained by preparing a 1 cm-wide sheet-like adhesive body thermocompression bonded with a silicon wafer adherend for 15 minutes at 370°C, 5.0-6.0 MPa, determining the average pull force (N) from a force-clamp travel distance curve across a peel length of at least 100 mm, subtracting the initial 25 mm, measured at a pull speed of about 300 mm/min at 25°C, and calculating the value per 1 m width (N/m).

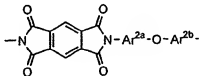
[0062] Here, the base material (A) is preferably a fully aromatic polyimide which has a constituent unit represented by the following formula (1):



(1)

wherein Ar¹ is 1,4-phenylene which may optionally contain a non-reactive substituent.

[0063] Preferred for the base material (A) are fully aromatic polyimides which have 30-70 mole percent of a constituent unit represented by formula (1) above and 70-30 mole percent of a constituent unit represented by the following formula (2):



(2)

wherein Ar²ᵃ and Ar²ᵇ are each independently a C6-20 aromatic group optionally containing a non-reactive substituent.

[0064] Also, the base material (A) preferably comprises a fully aromatic polyimide having an imide group density (eq./kg) of between 5.5 eq./kg and 6.9 eq./kg, where the imide group density is calculated according to the following formula (4).

[0065] Imide group density (eq./kg) = $2 \times 1000 / \text{molecular weight per constituent unit}$

[0066] The base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and the inorganic material (B) may be thermocompression bonded at a temperature of 180-600°C and a pressure of 0.001-1000 MPa for a period from 0.1 second to 48 hours, to obtain a laminate (I').

[0067] The conditions for bonding including temperature, pressure and time may be controlled as desired depending on the materials and combinations in the adhesive sheet and adherend used. The temperature for the thermocompression is in the range of 180-600°C, preferably in the range of 180-550°C and more preferably in the range of 180-500°C. The pressure for the thermocompression is in the range of 0.001-1000 MPa and preferably in the range of 0.01-100 MPa, in terms of the average pressure applied overall between the adhesive sheet and adherend. If the pressure is less than 0.001 MPa it will not be possible to achieve adequate bonding, while if the pressure is higher than 100 MPa, the adherend may experience damage.

[0068] The thermocompression holding time is in the range of 0.1 second to 48 hours, because if it is shorter than

0.1 second the adhesive force is inadequate, making it difficult to obtain a laminate with stabilized adhesive force. A time of longer than 48 hours will lower productivity. The thermocompression holding time is more preferably in a range from 1 second to 24 hours.

[0069] After the temperature has been increased during thermocompression and the prescribed pressure has been applied for the prescribed period of time for bonding, pressurization may be continued for a fixed time at room temperature for cooling, or alternatively, after increasing the temperature and applying the prescribed pressure for the prescribed period of time for bonding, the temperature may be maintained for a fixed time with the pressure removed.

(Laminate I composed of adhesive sheet layer and inorganic material)

[0070] When the adhesive sheet composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film and a thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C, the laminate of the invention is a laminate (I) having an inorganic material (B) further laminated on the thermal adhesive layer (C) of the adhesive sheet, and therefore being composed of a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film, the thermal adhesive layer (C) and the inorganic material (B) laminated in that order.

[0071] The base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film may be thermocompression bonded with the inorganic material (B), via the thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C, at a temperature of 180-600°C and a pressure of 0.001-1000 MPa for a period from 0.1 second to 1 hour, to obtain the laminate (I).

[0072] The conditions for bonding including temperature, pressure and time may be controlled as desired depending on the materials and combinations in the adhesive sheet and adherend used. The temperature for the thermocompression is in the range of 180-600°C, preferably in the range of 180-550°C and more preferably in the range of 180-500°C. The pressure for the thermocompression is in the range of 0.001-1000 MPa and preferably in the range of 0.01-100 MPa, in terms of the average pressure applied overall between the adhesive sheet and adherend. If the pressure is less than 0.001 MPa it will not be possible to achieve adequate bonding, while if the pressure is higher than 100 MPa, the adherend may experience damage.

[0073] The thermocompression holding time is in the range of 0.1 second to 1 hour since thermocompression can be accomplished in a short time by provision of the thermal adhesive layer. If the time is shorter than 0.1 second the adhesive force is inadequate, making it difficult to obtain a laminate with stabilized adhesive force. The thermocompression holding time is more preferably in a range from 1 second to 30 minutes.

[0074] After the temperature has been increased during thermocompression and the prescribed pressure has been applied for the prescribed period of time for bonding, pressurization may be continued for a fixed time at room temperature for cooling, or alternatively, after increasing the temperature and applying the prescribed pressure for the prescribed period of time for bonding, the temperature may be maintained for a fixed time with the pressure removed.

(Inorganic material)

[0075] The inorganic material (B) according to the invention is one comprising at least 60 vol% of an inorganic compound. As examples of inorganic compounds there may be mentioned metals such as aluminum, iron, silicon, germanium and carbon, barium titanate, potassium titanate, nitrides such as titanium nitride, aluminum nitride and boron nitride, zirconium oxide, aluminum oxide, ceramics such as Cerasin by Mitsubishi Gas & Chemical Co., or glass, but semiconductor materials such as silicon and germanium are preferred, and silicon wafers are more preferred. These inorganic materials and inorganic material adherends may be in the form of crosses, meshes, inorganic sintered bodies, porous bodies, panels, sheets, films or the like, but porous bodies, panels and sheets are preferred. This therefore includes inorganic material adherends such as, for example, sheets made of carbon/epoxy composites produced from prepreps, or composites of sintered porous ceramics with epoxy resins.

[0076] The thickness of the inorganic material of the adherend is not particularly restricted but in most cases is preferably in the range of 1-2000 µm. At less than 1 µm, greater precision of the contact bonding apparatus will be required for bonding with the adhesive sheet, often making it difficult to accomplish regular, uniform bonding with the bonding surface. In addition, the resulting mechanical strength will not be sufficient for contact bonding, and therefore breakage will often occur during contact bonding. At greater than 2000 µm, heat transfer will be impeded during attachment with the adhesive sheet, and therefore time will be required for temperature transfer, thereby reducing productivity.

(Laminated bodies II, if moreover comprising to-be-treated layer (D) and organic protective layer (E))

[0077] The invention also provides a laminate (II) comprising a to-be-treated layer (D), an organic protective layer (E), a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film, a thermal adhesive layer (C) and an inorganic

material (B), laminated in that order.

[0078] The invention further provides a laminate (II') composed of a to-be-treated layer (D), an organic protective layer (E), a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film having a glass transition temperature of 200°C or above and an inorganic material (B), laminated in that order.

[0079] The to-be-treated layer (D) is not particularly restricted so long as it can be bonded with the organic protective layer (E) described below by some method, but a preferred application according to the invention is for a semiconductor board subjected to circuit part formation steps including introduction of impurities. The inorganic material

(B) in this case is preferably a holding substrate.

[0080] The organic protective layer (E) is used for the purpose of protecting the to-be-treated layer (D). When the to-be-treated layer (D) is a semiconductor board subjected to circuit part formation steps including introduction of impurities, it is preferred to use a polyimide, fluorinated polyimide, polyorganohydrosilane, polysiloxane, polysiloxane-modified polyimide, polyphenylene, polybenzyl, polyaryl ether or the like, and more preferably a polysiloxane-modified polyimide.

[0081] The laminating method for the laminate is not particularly restricted, but the adhesive sheet and the adherend may be laminated at room temperature, with heat and pressure as necessary. As laminating methods there may be mentioned press bonding using a hot press machine or a vacuum press machine, and bonding with rollers.

[0082] For example, in the case of press bonding using a hot press machine, a protective sheet made of a metal such as stainless steel, iron, titanium, aluminum or copper, or an alloy thereof, a film made of a heat resistant polymer such as a fully aromatic polyimide and/or fully aromatic polyamide, and/or a resin in the form of fibers or the like made of such a heat resistant polymer, may be sandwiched between the top plate of the hot press machine and the adhesive sheet and adherend, at a thickness which does not inhibit heat transfer, as a buffering material so that the pressure reaches throughout the entire bonding surface.

[0083] The conditions for bonding including temperature, pressure and time may be controlled as desired depending on the materials or combinations in the adhesive sheet and adherend used for bonding. A suitable temperature for the bonding is in the range of 180-600°C, preferably in the range of 180-550°C and more preferably in the range of 180-500°C. The pressure for the bonding is in the range of 0.001-1000 MPa and preferably in the range of 0.01-100 MPa, in terms of the average pressure applied overall between the adhesive sheet and adherend. If the pressure is less than 0.001 MPa it is not possible to achieve adequate bonding, while if the pressure is higher than 100 MPa, the adherend may suffer damage.

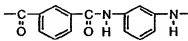
[0084] The holding time for bonding is preferably in the range of 0.1 second to 48 hours. If it is shorter than 0.1 second, the adhesive force is inadequate, making it difficult to obtain a laminate with stabilized adhesive force. A time of longer than 48 hours will lower productivity. The holding time for bonding is more preferably in a range from 1 second to 24 hours. Thermal bonding can be accomplished in a short time by provision of the thermal adhesive layer.

[0085] After the temperature has been increased during bonding and the prescribed pressure has been applied for the prescribed period of time for bonding, pressurization may be continued for a fixed time at room temperature for cooling, or alternatively, after increasing the temperature and applying the prescribed pressure for the prescribed period of time for bonding, the temperature may be maintained for a fixed time with the pressure removed.

(Process for production of laminate IV)

[0086] The invention further provides a process for production of a laminate (IV) characterized in that, after a to-be-treated layer (D), an organic protective layer (E), a base material (A) comprising a fully aromatic polyimide film having a glass transition temperature of 200°C or above and an inorganic material (B) are laminated and thermocompression bonded in that order, the exposed surface of layer D is subjected to thinning treatment to produce layer D' and obtain a laminate (III) composed of layer D', layer E, layer A and layer B, after which the interface between layer E and layer A is released to obtain a laminate (IV) composed of layer D' and layer E.

[0087] The thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide having a glass transition temperature of 200-500°C preferably exists between the base material (A) and the inorganic material (B). The thermal adhesive layer (C) comprising a fully aromatic polyamide preferably has a constituent unit represented by the following formula (3-1).



(3-1)

